# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

81. BAND

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

**KARL SCHEEL**

EINUNDACHTZIGSTER BAND

Mit 240 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1933

Unveränderter Nachdruck 1969

Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

# Inhalt.

## Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 3. März 1933.


Seite

**A. Krebs,** Zur Struktur der Alkalihydridmoleküle. (Eingegangen am 15. Januar 1933) . . . . . 1

**P. H. Brodersen** und **O. Zeising,** Über den Nachweis von periodischen und unperiodischen Teilungsfehlern bei Beugungsgittern. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.) (Eingegangen am 17. Januar 1933) . . . . . 3

**F. Duschinsky,** Der zeitliche Intensitätsverlauf von intermittierend angeregter Resonanzstrahlung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1933) 7

**F. Duschinsky,** Eine allgemeine Theorie der zur Messung sehr kurzer Leuchtdauern dienenden Versuchsanordnungen (Fluorometer). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1933) . . . . . 23

**W. G. Burgers,** Zur Frage des Zusammenhanges zwischen Verfestigung und Rekristallisationsvermögen bei plastischer Deformation von Metallen. Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen. IV. Experimentell mitbearbeitet von J. J. A. Ploos van Amstel. [Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven (Holland).] Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1933) . . . . . 43

**Franz Hlučka,** Zusammenhang zwischen Eigenschwingung und selektivem äußeren lichtelektrischen Effekt. I. Verhalten von Teerfarbstoffen im sichtbaren Spektralbereich. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1933) . . . . . 66

**Franz Hlučka,** Zusammenhang zwischen Eigenschwingung und selektivem äußeren lichtelektrischen Effekt. II. Verhalten einiger Metalle im Ultraviolett. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1933) . . . . 76

**W. Kuntze,** Zur Festigkeit des Vielkristalls. (Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1933) . . . . . 80

**W. Messerschmidt,** Eine neue Methode zur Bestimmung des Emanationsgehaltes der Atmosphäre und ihre Anwendung zur Untersuchung der Zusammenhänge mit den meteorologischen Faktoren und des Einflusses des Emanationsgehaltes der Atmosphäre auf die Messungen der Ultrastrahlung. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1933) . . 84

**Joseph Klein,** Über die Elektronenemission dünner Metallschichten in Röntgenstrahlen. (Mitteilung aus dem Röntgenforschungsinstitut der Universität Bonn.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1933) . . . . 101

Seite

**P. Wiest,** Gitterkonstante und Korngröße bei Gold-Silberlegierungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1933) . . . . . 121

**J. A. Schouten,** Zur generellen Feldtheorie; Ableitung des Impulsenergiestromprojektors aus einem Variationsprinzip. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Dezember 1932) . . . . . 129

**S. C. Kar,** Beitrag zur Gruppentheorie der Valenzzustände. (Eingegangen am 4. Dezember 1932) . . . . . 139

## Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 11. März 1933.

**Reinhold Fürth,** Über einige Beziehungen zwischen klassischer Statistik und Quantenmechanik. (Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1933) 143

**Theodor Sexl,** Zur quantitativen Theorie der radioaktiven $\alpha$-Emission. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Januar 1933) . . . . . 163

**Theodor Sexl,** Zur Kernstreuung von $\beta$-Teilchen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1933) . . . . . 178

**R. Peierls,** Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. II. Starke Magnetfelder. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1933) . . 186

**V. Fock,** Über Austauschenergie. (Eingegangen am 14. Januar 1933) . . . 195

**G. Placzek** und **E. Teller,** Die Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1932) 209

**E. Amaldi** und **G. Placzek,** Über das Ramanspektrum des gasförmigen Ammoniaks. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1932) . . 259

**Léon Schames,** Atomistische Auffassung von Raum und Zeit. (Eingegangen am 17. Januar 1933) . . . . . 270

## Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 22. März 1933.

**A. Güntherschulze** und **Hans Betz,** Gradienten der Glimmentladung in Röhren und weiten Gefäßen und der Begriff „Normalgradient". (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1933) . . . 283

**Herbert Fröhlich,** Über die Absorption der Metalle im Sichtbaren und Ultravioletten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1933) . . . 297

**R. Mecke,** Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. I. (Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.) (Eingegangen am 25. Januar 1933) . . . . . 313

**W. Elsasser,** Atomare Wellenfunktion im Impulsraum. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1933) . . . . . 332

**L. Kassner,** Präzisionsmessungen am Starkeffekt von Wasserstoff mit großer Dispersion. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1932) . . 346

Seite

**F. Bloch,** Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Dezember 1932) . . . . . 363

**G. Krutkow,** Beweis für die kanonische Verteilung eines Teilsystems. (Eingegangen am 16. Januar 1933) . . . . . 377

**Johann, Joseph (Hans) Sämmer,** Über die Entwicklung der Raumladung einer Funkenstrecke bei Stoßspannung. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1933) . . . . . 383

**J. A. Schouten,** Zur generellen Feldtheorie. Raumzeit und Spinraum. (G. F. V.) (Eingegangen am 12. Januar 1933) . . . . . 405

**Otto Lexon,** Bemerkung zu der Arbeit der Herren W. Gerlach und W. Schütz: Untersuchungen an Radiometern. IV. . . . . 418

W. Gerlach, Wilh. Schütz. Bemerkung dazu . . . . . 418

**E. N. Gapon,** Zur Theorie des Atomkerns. II. (Eingegangen am 13. Januar 1933) . . . . . 419

**R. Frisch** und **E. Segrè,** Berichtigung zu der Arbeit: Über die Einstrahlung der Richtungsquantelung. II. . . . . 424

**J. Weiler,** Berichtigung zu der Arbeit: Die Eigenschwingungen der Gruppe $SiO_4$ 424

## Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 30. März 1933.

**Wolfgang Kroll,** Zur Theorie der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Februar 1933) . . . . . 425

**H. C. Burger** und **P. H. van Cittert,** Wahre und scheinbare Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1933) . . . . . 428

**W. Kolhörster** und **L. Tuwim,** Zur Deutung der experimentellen Bestimmung der mittleren spezifischen Ionisation der Höhenstrahlung aus vergleichenden Messungen mit Ionisationskammer und einem Zählrohr. (Eingegangen am 7. Februar 1933) . . . . . 435

**Johann J. Sämmer,** Die Feldverzerrung einer ebenen Funkenstrecke, welche bei konstanter Spannung von einer ionisierenden Elektronenschicht durchlaufen wird. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1933) . . . . . 440

**W. Baumann** und **R. Mecke,** Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. II. (Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1933) . . . . . 445

**Kurt Freudenberg** und **R. Mecke,** Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. III. (Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Januar 1933) . . . . . 465

Seite

**Werner Kuhn** und **Hans Martin,** Über die Energiebestimmtheit kurzdauernder atomarer Vorgänge. (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1933) . . . . . 482

**Siegfried Flügge,** Ein wellenmechanisches Modell des Neutrons. (Eingegangen am 28. Januar 1933) . . . . . 491

**H. Casimir,** Zur korrespondenzmäßigen Theorie der Linienbreite. (Eingegangen am 23. Januar 1933) . . . . . 496

**J. A. Prins,** Die Struktur einiger ultraweichen Röntgenlinien. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1933) . . . . . 507

**Franz Hlučka,** Der periodische lichtelektrische Effekt dünner Schichten bei monochromatischer Belichtung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1933) . . . . . 516

**Franz Hlučka,** Zusammenhang zwischen Eigenschwingung und selektivem äußeren lichtelektrischen Effekt. III. Verhalten von Teerfarbstoffen im Ultraviolett. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1933) . . 521

**A. Güntherschulze** und **F. Keller,** Die Glimmentladung in hochgradig trockenen Molekülgasen. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1933) . . . . . 528

**E.-F. Richter,** Temperaturmessungen im Wechselstrom-Kohlelichtbogen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1933) . . . . . 539

**Emil Greiner,** Über die Ausbreitung der Entladungen im Elektronenzählrohr. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1933) . . . . . 543

**L. Vegard,** Der sichtbare Teil des Nordlichtspektrums. (Eingegangen am 10. Februar 1933) . . . . . 556

**A. W. Stepanow,** Über den Mechanismus der plastischen Deformation. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 24. Januar 1933) . . . . . 560

**W. Kuntze,** Berichtigung zu der Arbeit: Zur Festigkeit des Vielkristalls . . 564

## Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 7. April 1933.

**H. Schüler** und **H. Westmeyer,** Über Isotopieverschiebung und Kernmomente beim Zink. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium, Einstein-Institut, Potsdam.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Februar 1933) 565

**M. J. Druyvesteyn,** Versuche über die Theorie der positiven Säule. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1933) . . 571

**W. Kast** und **F. Würstlin,** Zum Ramaneffekt im Röntgengebiet. II. (Eingegangen am 9. Februar 1933) . . . . . 581

**D. Nasledow** und **L. Nemenow,** Zur Frage nach dem inneren Photoeffekt im Kupferoxydul. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1933) . . 584

**L. D. Mahajan,** Über die Größe flüssiger Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Dezember 1932) . . 605

Seite

**Hans Jensen,** Über die Gültigkeit des Virialsatzes in der Thomas-Fermischen Theorie. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1933) . . 611

**K. Mahla,** Ein Bandensystem des SrO im nahen Ultrarot. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1933) . . . . . 625

**Walter Glaser,** Zur geometrischen Elektronenoptik des axialsymmetrischen elektromagnetischen Feldes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Februar 1933) . . . . . 647

**P. W. Timofeew** und **W. W. Nalimow,** Der Einfluß von Sauerstoff und Schwefel auf den photoelektrischen Effekt von Alkalien (K und Na). Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1933) . . . . . 687

**R. Peierls,** Zur Theorie der Metalle. Erwiderung auf eine Arbeit von A. H. Wilson. (Eingegangen am 3. März 1933) . . . . . 697

**R. Nestle** und **K. Schäfer,** Erwiderung auf eine Bemerkung der Herren A. Lustig und M. Reiss in Wien. Mit einem Nachwort von E. Regener. (Eingegangen am 11. Februar 1933) . . . . . 700

## Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 18. April 1933.

**Cornel Lanczos,** Die Wellenmechanik als Hamiltonsche Dynamik des Funktionenraumes. Eine neue Ableitung der Diracschen Gleichung. (Eingegangen am 18. Februar 1933) . . . . . 703

**G. A. Kugler, F. Ollendorff** und **A. Roggendorf,** Über die Beweglichkeit elektrischer Ladungsträger unter dem gleichzeitigen Einfluß starker elektrischer und magnetischer Felder. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1933) . . . . . 733

**H. Hese, A. Rose** und **R. Gräfin zu Dohna,** Untersuchungen im Schumanngebiet. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1933) . . . . . 745

**W. Scheib** und **P. Lueg,** Das Rotationsschwingungsspektrum des Äthylens im nahen Ultrarot. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 16. Februar 1933) . . . . . 764

**Franz Rother** und **Hans Bomke,** Über den Nachweis einer Grenzschicht in Kupferoxydul-Sperrschichtzellen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Februar 1933) . . . . . 771

**A. Krebs,** Gesetzmäßigkeiten bei den Hydriden. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1933) . . . . . 776

**W. Finkelnburg,** Über die Deutung der HgAr-Banden bei 2365 und 2285 Å und des $Hg_2$-Bands bei 1690 Å. (Mitteilung aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Februar 1933) . . . . . 781

**R. Bär,** Über den Ramaneffekt des Glycerins; zugleich Erwiderung auf die Arbeit von Carrelli und Went „Über den Ramaneffekt in Flüssigkeiten". Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Februar 1933) . . . . . 785

Seite

**N. Akulov,** Zur Theorie der Hysteresisverluste. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1933) . . . . . 790

**W. A. Fabrikant, W. L. Ginsburg** und **W. L. Pulver,** Zur Lichtstreuung in stark getrübten Medien. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1933) . . . . . 795

**A. Güntherschulze** und **F. Keller,** Die Anode der Glimmentladung. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1933) . . . . . 799

**Franz Simon** und **J. Elston Ahlberg,** Ein Demonstrationsapparat für Heliumverflüssigung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1933) 816

**R. Döpel,** Reichweite von Atomtrümmern bei niedriger Spannung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. März 1933) . . . . . 821

**F. Simon,** Über eine Möglichkeit zur Erreichung beliebig tiefer Temperaturen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Februar 1933) . . . . . 824

**W. Meissner,** Erzeugung tiefster Temperaturen durch Kompression von flüssigem Helium. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 30. März 1933) . . . . . 832

**F. Simon,** Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit von Herrn Meissner. (Eingegangen am 9. April 1933) . . . . . 838

**G. Placzek** und **E. Teller,** Berichtigung zu der Arbeit: „Die Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle" . . . . . 839

Autorenregister . . . . . 840

# Zur Struktur der Alkalihydridmoleküle.

Von **A. Krebs** in Heidelberg.

(Eingegangen am 15. Januar 1933.)

Im Anschluß an anderweitige Betrachtungen wird die Frage diskutiert, inwieweit die Alkalihydride im Gaszustand Ionen- bzw. Atommoleküle bilden.

Unter der Voraussetzung, daß die Alkalihydride, die im festen Zustand Ionengitter bilden, auch im Gaszustand polaren Charakter besitzen, hat kürzlich Krebs[1]) versucht, die Abstoßungsexponenten von LiH und NaH aus den bekannten für Dipolmoleküle geltenden Formeln zu berechnen. Die Rechnung ergab für diese Exponenten Werte, die weitgehend mit den von Kasarnowsky berechneten Bornschen Exponenten übereinstimmten. Aus den jetzt vorliegenden, auf Grund bandenspektroskopischer Messungen ermittelten Moleküldaten für KH[2]) läßt sich auch für dieses Alkalihydrid die Rechnung in der angegebenen Weise durchführen. Mit den Werten (in den üblichen Dimensionen) $\omega = 950$, $r = 2{,}26 \cdot 10^{-8}$, $I = 8{,}20 \cdot 10^{-40}$ und $\varepsilon_1 = 0{,}61$ ergibt sich für den Abstoßungsexponenten des Kaliumhydrids der Wert $q = 5{,}28$, während der Kasarnowskysche Wert[3]) 5,37 ist. Ob die Übereinstimmung der Werte eine zufällige ist[4]), ob für die Differenz Deformationseffekte verantwortlich zu machen sind, oder aber ob der Wert der effektiven *Kernladung* entsprechend dem neuen Elektronenaffinitätswert von Wasserstoff — ganz abgesehen von einem Gang der Kernladungsgröße im Sinne Li, Na, K[5]) — abzuändern ist, soll ebenso wie Einflüsse van der Waalsscher Kräfte einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Hier sei im Zusammenhang mit Arbeiten von Franck, Birge, Sponer u. a. auf die Frage hingewiesen: Bilden die freien Gasmoleküle der Alkalihydride Ionenmoleküle oder Atommoleküle. Nach Franck[6]) besteht das Kriterium darin, daß bei der Verfolgung der Oszillationsterme des Grundzustandes bis zur Konvergenz Atommoleküle in Atome, Ionenmoleküle in Ionen zerfallen.

---

[1]) A. Krebs, ZS. f. Phys. **80**, 134, 1933.

[2]) R. Mecke, Stereochemie I, S. 144, 1932; Almy-Hause, Phys. Rev. (2) **42**, 242, 1932.

[3]) J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **61**, 236, 1930.

[4]) F. Bach u. K. F. Bonhoeffer, Naturwissenschaften **20**, 940, 1932.

[5]) H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 716, 1928.

[6]) J. Franck u. H. Kuhn, Naturwissenschaften **20**, 924, 1932; daselbst weitere Literatur.

In dieser Form angewandt, läßt das Franckscbe Postulat die Auffassung, daß die Alkalihydride Ionenmoleküle sind, sehr zweifelhaft erscheinen, denn nach den Arbeiten von Nakamura und Hori[1]) zerfallen diese Hydride bei der Dissoziation vom Grundzustand aus in normale Atome. Bei unseren Rechnungen wurde seinerzeit schon betont, daß das Ergebnis der Rechnung keineswegs unabhängig von der Methode ist; insbesondere wurde auf die Rechnung mit den Dissoziationsenergien $D_0$ hingewiesen. Man kann nun, wie das Mecke[2]) begründet hat, die Rechnung mit $D_0$ zu umgehen suchen; man kann aber auch annehmen, daß, da die Berechnung der Dissoziationsenergie durch Extrapolation nur bei unpolarer Bindung statthaft ist[3]), die Alkalihydride keine Ionenmoleküle sind[4]).

Wie interessant die Fragestellung ist, erhellt sich daraus, daß die Halogenwasserstoffe nach Franck[5]) Atommoleküle sind, allerdings mit stark polarem Charakter, wie dies ja auch Kratzer und Mecke[6]) bei ihren Rechnungen immer betonen. Für die Hydride hat Mecke und für LiH speziell Brück[7]) polaren Charakter angenommen.

Nun haben sich[8]) für das Franckscbe Kriterium feinere Unterscheidungsmerkmale ergeben, die dafür sprechen, daß unter gewissen Bedingungen auch Ionenmoleküle in normale Atome zerfallen können, und es fragt sich, inwieweit dadurch eine Klärung der Frage erhofft werden kann. Eine Erklärung des Bindungsmechanismus der *Alkali*hydride im Vergleich zum Bindungsmechanismus der anderen Hydride wäre deshalb von Interesse, weil LiH, NaH und wahrscheinlich auch KH bei der Kernabstand-Ordnungszahlkurve[9]) keinerlei Besonderheiten erkennen lassen. Im Zusammenhang damit stände dann auch die Frage nach dem Molekülbau der Halogenwasserstoffe sowohl im festen als auch im gasförmigen Zustand[10]) im Vergleich zum Molekülbau der Alkalihydride, die im festen Zustand[11]) sicher Ionengitter bilden.

[1]) G. Nakamura, ZS. f. Phys. **59**, 218, 1930; T. Hori, ebenda **71**, 478, 1931.
[2]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 403, 1927.
[3]) R. Mecke, Phys. ZS. **28**, 487, 1927.
[4]) H. Sponer, Leipziger Vorträge 1931.
[5]) J. Franck u. H. Kuhn, l. c.
[6]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920; R. Mecke, ebenda **42**, 403, 1927.
[7]) R. Mecke, ebenda **42**, 390, 1927; H. Brück, l. c.
[8]) J. Franck u. H. Kuhn, l. c.
[9]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 34; G. Nakamura, l. c. S. 239.
[10]) A. Reis, ZS. f. Phys. **1**, 204, 299, 1920; H. Brück, l. c. S. 717.
[11]) Literatur bei J. Kasarnowsky, l. c.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.)

# Über den Nachweis von periodischen und unperiodischen Teilungsfehlern bei Beugungsgittern.

Von **P. H. Brodersen** und **O. Zeising** in Erlangen.

(Eingegangen am 17. Januar 1933.)

**Es wird der Einfluß von periodischen und unperiodischen Teilfehlern auf die Intensitätsverteilung in der von einem Beugungsgitter ausgehenden Wellenfront untersucht. Der experimentelle Nachweis dafür, daß die Struktur der Wellenfront die gleiche Ursache hat, die auch für die Entstehung der Rowlandschen Geister verantwortlich ist, wird erbracht.**

Anläßlich der Aufstellung des Erlanger 3 m-Gitters wurde im hiesigen Institut eine Untersuchung über die Helligkeitsverteilung in den verschiedenen Ordnungen und insbesondere über die Intensität und Lage der Rowlandschen Geister angestellt. Die Intensitätsmessungen wurden von H. Wagner[1]) nach dem von R. Frerichs[2]) für den Gebrauch an Konkavgittern abgeänderten Stufenrasterverfahren ausgeführt. Beiläufig wurde in dieser Arbeit auch versucht, aus der ungleichmäßigen Intensitätsabnahme, welche die Geister des Gitters mit wachsendem Abstand von der Hauptlinie zeigen, auf das Vorhandensein mehrerer periodischer Teilfehler zu schließen. Die Größe der längsten Periode wurde aus dem Abstande der Geister errechnet und zu 750 Gitterstrichen bestimmt. Da das Teilrad der Rowlandschen Teilmaschine die gleiche Anzahl Zähne besaß, war damit auch zugleich ein einleuchtender Grund für das Zustandekommen dieser Fehlerperiode gegeben. H. Wagners graphisches Verfahren, aus dem Unterschied der (gemessenen) Intensität der einzelnen Geister vom theoretischen Wert weitere Fehlerperioden durch Übereinanderlagern von Sinuskurven zu bestimmen, erscheint wegen zu starker Vereinfachung des Problems anfechtbar.

Es war daher wünschenswert, ein besser begründetes Verfahren anzuwenden, um die Fehlerperioden zu ermitteln, die zur Erklärung der Intensitätsverhältnisse nötig sind. Nun gibt es in der Tat noch eine Er-

[1]) H. Wagner, Erlangen, Zulassungsarbeit zum Staatsexamen (unveröffentlicht).

[2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925.

scheinung, die ebenso wie die Rowlandschen Geister bei Gittern mit gewissen periodischen Teilfehlern auftritt.

Es ist wohl jedem, der einmal mit Konkavgittern gearbeitet hat, bekannt, daß die damit erhaltenen Linien sich bei extrafokaler Justierung nicht, wie man eigentlich erwarten sollte, kontinuierlich verbreitern, sondern in diskrete Linien aufspalten, die an den Zeemaneffekt erinnern. In einer 1930 in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit[1]) des einen von uns (Brodersen) finden sich auch Photometerkurven derartiger Aufspaltungsbilder. Eine Erklärung für das Zustandekommen des Effektes wird dort nicht gegeben, sondern es wird nur festgestellt, daß die Interferenzen längs Brennlinien, an die man hier vielleicht denken könnte, zur Erklärung nicht herangezogen werden dürfen. Da es in der genannten Arbeit mehr um die Diskussion des Einflusses, unter anderem auch dieses Effektes, auf die Definition der Spektrallinien ging, ist dort auch nur die unmittelbare Nachbarschaft des Fokus untersucht worden.

Im Gegensatz dazu hat R. W. Wood[2]) in einer etwas früher erschienenen Arbeit die Intensitätsverteilung eines monochromatischen Bündels in der Nähe des *Gitters* untersucht und gefunden, daß auch hier die Intensität nicht kontinuierlich verteilt ist, sondern daß man in bestimmten Entfernungen vom Gitter eine außerordentlich große Zahl von relativ scharfen Intensitätsmaximis erhält. Seine Erklärung besteht in der Annahme, daß die Gitterkonstante periodisch zu- und abnimmt. Dadurch erhält dann jeder Streifen von der Breite einer Periode eine zusätzliche fokale Eigenschaft, welche die Ursache für das Zustandekommen derartiger Intensitätsverteilungen sein kann. Wenigstens gibt das eine brauchbare Erklärung für die Woodschen Aufnahmen in der Nähe des Gitters. Je näher man an den Fokus herankommt, um so mehr muß man dann wohl noch eine Phasenverschiebung der Strahlen aus verschiedenen Teilen des Gitters berücksichtigen, die davon herrührt, daß der Krümmungsradius des Gitters doppelt so groß ist wie der des Rowlandschen Kreises.

In der oben schon erwähnten Arbeit hat H. Wagner versucht, ohne die Annahme von periodischen Teilfehlern, allein aus dieser letztgenannten Tatsache die Aufspaltung der Linien in der Nähe des Fokus zu berechnen. Die Berechnung ist ziemlich umständlich und auch nur für wenige Sonderfälle durchgeführt worden. Immerhin ergibt sich so ein qualitativ richtiges Bild für die Aufspaltung und auch für dabei zu beobachtende unsymmetrische Verbreiterung.

[1]) P. H. Brodersen, ZS. f. Phys. **60**, 43, 1930.
[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **48**, 497, 1924.

Da die Woodsche Annahme über die periodische Schwankung der Gitterkonstanten gleichzeitig auch das Auftreten Rowlandscher Geister zur Folge haben muß, liegt es nahe, die Intensitätsstruktur der Wellenfront mit den Geistern in Zusammenhang zu bringen. Dieser Zusammenhang besteht tatsächlich, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit von O. Zeising näher belegt werden wird. Der Beweis wird folgendermaßen erbracht: In einiger Entfernung *hinter* dem Fokus läßt sich naturgemäß eine ähnliche Intensitätsstruktur wie *vor* dem Fokus beobachten. Bringt man nun in der Fokalebene einen Spalt an, der nur die Hauptlinie, nicht aber die Geister hindurchläßt, so verschwindet die Struktur und macht einer kontinuierlichen Schwärzung Platz. Hängt also die Intensitätsstruktur der Wellenfront mit denselben Fehlerperioden zusammen, welche die Rowlandgeister bedingen, so kann der Versuch gemacht werden, aus dieser beobachteten Struktur in ähnlicher Weise auf die Fehlerperioden zurückzuschließen, wie es Wagner aus der Intensitätsverteilung der Geister versucht hatte. Bei der Betrachtung von Aufnahmen der Wellenfront zwischen Gitter und Fokus fällt bei dem untersuchten Gitter sofort auf, daß ein schwacher und drei annähernd gleich starke Streifen sich zu einer Periode zusammenfassen lassen. Nimmt man drei Fehlerperioden, deren Längen sich wie 1 : 2 : 4 verhalten, an, so kann man durch geeignete Wahl von Amplitude und Phase die aufgenommene Intensitätsstruktur der Wellenfront nachbilden. Und es gelingt in der Tat mit den gleichen Periodenlängen, Amplituden und Phasen der drei periodischen Teilfehler die Intensitätsverhältnisse der Rowlandgeister in guter Übereinstimmung mit den Wagnerschen Messungen zu berechnen.

Ein Zusammenhang mit mechanischen Eigenschaften der Teilmaschine läßt sich konstruieren, wenn man die große Periode einer geringen Exzentrizität des Teilrades zuschreibt und die halb so große einer Schiefheit des Rades auf der Achse, die etwa 1° betragen müßte. Die dritte Periode wäre aus einer Schwankung des Zahnabstandes zu erklären, die sich in jedem Quadranten wiederholt und möglicherweise aus der Herstellungsmethode des Rades zusammen mit den Antriebsspindeln verstanden werden kann.

Praktische Bedeutung könnten solche Aufnahmen hinter dem Fokus bei abgeblendeten Geistern dadurch erlangen, daß es mit ihrer Hilfe eine Kleinigkeit ist, unperiodische Teilfehler des Gitters durch die große Störung, die sie in der an und für sich gleichmäßigen Intensitätsverteilung hervorrufen, zu erkennen. R. W. Wood gibt diese Verwendungsmöglichkeiten seiner Aufnahmen vor dem Fokus auch schon an. In der Intensitätsver-

teilung der Geister machen sich solche unperiodischen Störungen nicht bemerkbar, da die Intensität, die von dem gestörten Gitterstück ausgeht, dafür im allgemeinen zu gering ist. Deckt man aber das Gitter bis auf die gestörte Stelle zu und macht eine Aufnahme im Fokus, so erhält man andere Geister als sonst, die nicht einmal immer symmetrisch zur Hauptlinie liegen.

Einzelheiten über die hier beschriebenen Untersuchungen werden in einer späteren Arbeit erscheinen (Dissertation O. Zeising).

*Anmerkung bei der Korrektur.* Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Konen wird etwa gleichzeitig eine Arbeit von W. Rudolph, Bonn, erscheinen, in der u. a., ähnlich wie bei H. Wagner, versucht wird, aus den Intensitätsverhältnissen der Geister auf die Fehler der Teilmaschine zu schließen.

# Der zeitliche Intensitätsverlauf von intermittierend angeregter Resonanzstrahlung.

Von **F. Duschinsky** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1933.)

**Bei gewissen Apparaten zur Messung sehr kurzer Nachleuchtdauern (Fluorometern) spielt die aus dem Titel hervorgehende Frage eine Rolle. — Sie wird für den Fall des klassischen linearen Oszillators gelöst. Es ergeben sich einfache Beziehungen zwischen den Fourierkoeffizienten der die Zeitabhängigkeit der Anregungsintensität darstellenden und der entsprechenden, den Intensitätsverlauf der Resonanzstrahlung beschreibenden periodischen Funktion.**

Beim Arbeiten mit Apparaten zur Messung von Fluoreszenzabklingzeiten, bei denen die Anregung periodisch intermittierend erfolgt, den sogenannten Fluorometern, erhebt sich die Frage nach der zeitlichen Abhängigkeit der Intensität des Fluoreszenzlichtes, wenn die Intensität des anregenden Lichtes als Funktion der Zeit gegeben ist. Erst nach Beantwortung dieser Frage lassen sich die Beobachtungsergebnisse, die der Apparat liefert, sinnvoll deuten.

Gaviola[1]) leitet bei der Beschreibung seines Fluorometers eine Beziehung zwischen den beiden Intensitäten ab, in der implizite die Annahme enthalten ist, daß die Intensität des Fluoreszenzlichtes einer linearen Differentialgleichung gehorcht. In der Tat hat die Gaviolasche Formel[2]) die Gestalt einer Integraldarstellung der Lösung einer inhomogenen linearen Differentialgleichung, wie man sie mit Hilfe einer Greenschen Funktion gewinnt. Sie stellt somit die erzwungene Elongation (also die elektrische Feldstärke, und nicht die Intensität) eines linearen Oszillators als Funktion der aufgedrückten dar.

Eine einwandfreie Behandlung des vorliegenden Problems kann dadurch erfolgen, daß man die der beliebig veränderlichen, aber zeitlich periodischen Anregungsintensität $S(t)$ zugrunde liegende Bewegung des Lichtvektors harmonisch analysiert und die Elongationen der Teilfrequenzen in dem anzuregenden Oszillator linear superponiert. Die Intensität der resultierenden Schwingung des Oszillators ist die gesuchte Funktion $A(t)$.

Diese Rechnung soll im folgenden durchgeführt werden, und zwar für den Fall des klassischen linearen Oszillators. Das Ergebnis ist dann unmittelbar anwendbar auf den Fall der Resonanzstrahlung. Die quanten-

[1]) E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926.
[2]) E. Gaviola, l. c., S. 699.

mechanische Umdeutung, die das Ergebnis dann auch für Fluoreszenz anwendbar macht, soll in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden.

Der einfachste Fall, von dem nun ausgegangen werden soll, ist der rein sinusförmiger Intensitätsschwankungen.

*1. Sinusförmige Intensitätsschwankungen.* Gegeben sei ein linearer Oszillator. Zwecks Charakterisierung der verwendeten Bezeichnungen sei die zugehörige Differentialgleichung angeschrieben:

$$\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + 2\delta \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2 x = F(t). \tag{1}$$

Eigentlich müßte man das Dämpfungsglied, da es sich ja um Strahlungsdämpfung handelt, proportional $-\mathrm{d}^3x/\mathrm{d}t^3$ ansetzen. Die hier allein in Betracht kommende partikuläre Lösung für den stationären Zustand wäre aber genau dieselbe, da für irgendeine Anregungsfrequenz $\omega$

$$\frac{\mathrm{d}^3}{\mathrm{d}t^3} = -\omega^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}.$$

$\omega_0/2\pi$ ist die Eigenfrequenz, wenn $\delta = 0$. Der Kürze wegen soll im folgenden $\omega_0$ selbst „Frequenz" genannt werden. Die Größe

$$\alpha \equiv \frac{\delta}{\omega_0} \qquad \left(\delta = \frac{1}{2\tau}\right) \tag{2, 2'}$$

werde als „Dämpfung" bezeichnet. $\tau$ ist die Abklingzeit der Intensität und bekanntlich halb so groß wie die der Amplitude.

Wir betrachten zunächst den einfachsten Fall. Die anregende Lichtquelle strahle eine unendlich schmale Resonanzlinie aus, deren Intensität genau sinusförmig schwanken soll. (Die Frequenz, mit der diese Intensitätsschwankungen erfolgen, sei hier und bei allen weiteren Betrachtungen stets einige Größenordnungen kleiner als die des Lichtes selbst.) Nun kann man das An- und Abschwellen der Intensität als Schwebungserscheinung auffassen, dadurch zustande gekommen, daß zwei Schwingungen von unmittelbar benachbarter Frequenz, aber konstanter Amplitude, zusammenwirken. Ist $\Omega \ll \omega$ und bezeichnet man die beiden interferierenden Frequenzen mit $\omega + \Omega$ und $\omega - \Omega$, so gibt bekanntlich die Überlagerung beider Schwingungen

$$\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t = 2\cos\Omega t \cos\omega t, \tag{3}$$

d. h. eine Schwingung mit der Frequenz $\omega$ und einer Amplitude, welche mit der Frequenz $\Omega$ schwankt. Die Schwingungsleistung (in willkürlichen Einheiten) ist gleich

$$4\cos^2\Omega t \cos^2\omega t = (1 + \cos 2\Omega t)(1 + \cos 2\omega t)$$

und es nimmt die Intensität — d. h. der zeitliche Mittelwert über die Periode $\pi/\omega$ des rasch veränderlichen Teiles der Leistung —

$$J = 1 + \cos 2\Omega t \tag{4}$$

wirklich einen sinusförmigen Verlauf.

Um die Schwingung des Oszillators bei Einstrahlung einer in dieser Weise veränderlichen Intensität kennenzulernen, hat man nur die Elongationen der beiden Teilschwingungen im Oszillator linear zu superponieren. Dieser gibt bekanntlich im stationären Zustand jede Sinusschwingung als Sinusschwingung wieder, jedoch mit geänderter Amplitude und Phase. Aus einer Funktion

$$a = \cos \omega t$$

macht der Oszillator eine Funktion[1])

$$a' = \frac{1}{R} \cos (\omega t - \varphi),$$

wobei

$$R = \sqrt{(1 - \beta^2)^2 + 4\alpha^2\beta^2} \tag{5}$$

und

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2\alpha\beta}{1 - \beta^2}. \tag{6}$$

$\alpha$ ist die Dämpfung (2) und $\beta$ das Verhältnis der Frequenz $\omega$ zur Eigenfrequenz $\omega_0$ des dämpfungsfreien Oszillators:

$$\beta = \frac{\omega}{\omega_0}. \tag{7}$$

Bei Anregung mit den zwei Schwingungen (3) erhält die erzwungene Elongation den Wert

$$a' = \frac{1}{R_{\omega+\Omega}} \cos [(\omega + \Omega) t - \varphi_{\omega+\Omega}] + \frac{1}{R_{\omega-\Omega}} \cos [(\omega - \Omega) t - \varphi_{\omega-\Omega}]. \tag{8}$$

(Der Index $\omega \pm \Omega$ bedeutet, daß in der betreffenden Funktion

$$\beta = \frac{\omega \pm \Omega}{\omega_0}$$

gesetzt werden soll.) Aus $a'$ kann man in bekannter Weise durch Quadrieren und Mitteln die Intensität der erzwungenen Schwingung ableiten. Das Ergebnis hätte allerdings in dieser Form für den ins Auge gefaßten Zweck nur geringen Wert, denn es wurde vorausgesetzt, daß die Anregung durch

[1]) Bei gleichen Bezeichnungen soll sich im folgenden die gestrichene Größe auf die erzwungene, die ungestrichene auf die erregende Schwingung beziehen.

eine bzw. zwei unendlich schmale Linien erfolgt; ein Fall, der für ein durch Licht angeregtes Atom natürlich nicht zutrifft. (Dagegen ist er in der Radiotelephonie genau realisiert, wenn man eine Welle, die aus einer Trägerfrequenz und einer Seitenfrequenz besteht, auf einen Schwingungskreis mit anschließendem quadratischen Gleichrichter wirken läßt. — Einseitenbandtelephonie mit 100%iger Aussteuerung.)

Die nächste Aufgabe ist es, die endliche Linienbreite der anregenden Lichtquelle zu berücksichtigen. Die Lösung ist sehr einfach. Ist die spektrale Verteilung der anregenden Linie charakterisiert durch $B_\omega$, d. h. ist $B_\omega$ deren Intensität in dem Spektralbereich zwischen $\omega$ und $\omega + \mathrm{d}\omega$, und ist $\overline{a_\omega'^2}$ die Intensität der erzwungenen Schwingung für den obigen Fall der Anregung durch eine ideal monochromatische Lichtquelle mit der scharfen Frequenz $\omega$ und den Intensitätsschwankungen gemäß (4), so ist die Intensität der Oszillatorschwingung für diesen Fall:

$$J = \int_0^\infty B_\omega \, \overline{a_\omega'^2} \, \mathrm{d}\omega. \tag{9}$$

Nun ist bei den in Betracht kommenden Anwendungen stets die Linie der anregenden Lichtquelle unvergleichlich breiter als die Absorptionslinie des zu untersuchenden Mediums.

Außerdem weiß man, daß praktisch nur die Linienmitte wesentlich zur Anregung beiträgt. Man wird daher keinen merklichen Fehler begehen, wenn man die anregende Linie als Kontinuum betrachtet und dementsprechend $B_\omega = \mathrm{Const}$ setzt. Dann wird also bis auf eine multiplikative Konstante

$$J = \int_0^\infty \overline{a_\omega'^2} \, \mathrm{d}\omega. \tag{9'}$$

2. *Beliebiger Intensitätsverlauf.* Für den Fall einer Einstrahlung mit einer Resonanzlinie von sinusförmig schwankender Intensität ist das Verhalten des Oszillators auf dem angedeuteten Wege leicht berechenbar. Ist aber ein beliebiger (periodischer) Intensitätsverlauf $S(t)$ vorgegeben, so ist dieses Verfahren kaum anwendbar, da, wie sich sofort zeigen wird, die Funktion $\sqrt{S(t)}$ hierzu benötigt würde und diese nicht auf einfache Weise allgemein berechenbar ist. Ist $S(t)$ im Vergleich zur Lichtfrequenz $\omega$ langsam veränderlich, d. h. kann man $S(t)$ während einer Periode $2\pi/\omega$ als konstant betrachten, so läßt sich die Elongation einer Schwingung, die ebendiesen Verlauf hat, so darstellen:

$$a = 2\sqrt{S(t)} \cdot \cos \omega t, \tag{10}$$

denn[1])

$$\overline{a^2} = \overline{2\,S(t)\cdot\cos^2\omega t} = 2\,S(t)\cdot\overline{\cos^2\omega t} = S(t).$$

Würde man $\sqrt{S(t)}$ in eine Fourierreihe zerlegen, so könnte man mit Gleichung (10) genau so verfahren wie mit (3) und erhielte eine zu (8) analoge Schwingung des Oszillators. Wie gesagt, müßte man aber die Funktion $\sqrt{S(t)}$ für jeden Fall besonders bestimmen. Viel einfacher und natürlicher ist jedoch der umgekehrte Weg: Man setzt $2\sqrt{S(t)}$ als gegeben voraus und rechnet einerseits die Intensität $S(t)$ aus, andererseits die Intensität der erzwungenen Oszillatorschwingung $A(t)$; besteht nun zwischen $S(t)$ und $A(t)$ ein einfacher Zusammenhang, so muß er auf diese Weise aufzufinden sein. Es wird sich zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist.

Wir setzen $\sqrt{S(t)}$ als Fourierreihe an mit der Grundfrequenz $\Omega$ und erhalten für (10)

$$a = 2\sum_{r=0}^{\infty} B_r \cos(r\Omega t - \psi_r)\cdot\cos\omega t, \tag{10'}$$

dies kann man nach der Formel (3) zerlegen in

$$a = \sum_{r=0}^{\infty} B_r\{\cos[(\omega + r\Omega)t - \psi_r] + \cos[(\omega - r\Omega)t + \psi_r]\}. \tag{10''}$$

Wie in (8) wird daraus die erzwungene Schwingung

$$\begin{aligned} a'_\omega &= \sum_{r=0}^{\infty}\left\{\frac{B_r}{R_{\omega+r\Omega}}\cos[\omega + r\Omega)t - \psi_r - \varphi_{\omega+r\Omega}]\right. \\ &\qquad \left. + \frac{B_r}{R_{\omega-r\Omega}}\cos[(\omega - r\Omega)t + \psi_r - \varphi_{\omega-r\Omega}]\right\} \\ &= \sum_{r=-\infty}^{\infty}\frac{B^0_r}{R_{\omega+r\Omega}}\cos[(\omega + r\Omega)t - \psi_r - \varphi_{\omega+r\Omega}], \end{aligned} \tag{11}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} B^0_{-r} &= \begin{cases} B_r & \text{für } r \neq 0, \\ 2B_0 & \text{für } r = 0, \end{cases} \\ \psi_{-r} &= \begin{cases} -\psi_r & \text{für } r \neq 0, \\ 0 & \text{für } r = 0. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{11'}$$

Bei der Bildung des zeitlichen Mittelwertes von $a'^2_\omega$ ergeben die quadratischen Glieder konstante Beiträge. Greift man eines von ihnen heraus, so ist

$$Q'_r \equiv \overline{\left(\frac{B^0_r}{R_{\omega+r\Omega}}\cos[\ldots]\right)^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{B^0_r}{R_{\omega+r\Omega}}\right)^2. \tag{12}$$

[1]) Durch Überstreichen soll im folgenden stets Mittelwertbildung über eine Periode des Lichtvektors angedeutet werden.

Der Einfachheit halber soll abkürzend

$$R_{\omega + r\Omega} \equiv R_r \tag{13}$$

gesetzt werden. $R_r$ ist dann gleich dem $R$ von Gleichung (5) für

$$\beta = \beta_r \equiv \frac{\omega + r\Omega}{\omega_0}. \tag{13'}$$

Die bilinearen Glieder liefern langsam veränderliche Bestandteile. Greift man ein beliebiges von ihnen heraus und bezeichnet dessen Mittelwert mit $L'_{rs}$, so ist

$$\begin{aligned} L'_{rs} = L_{sr} \equiv \overline{\frac{B_r^0 B_s^0}{R_r R_s} \cos[(\omega + r\Omega)t - \psi_r - \varphi_r] \cos[(\omega + s\Omega)t - \psi_s - \varphi_s]} \\ = \overline{\frac{1}{2} \frac{B_r^0 B_s^0}{R_r R_s} \cos[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s) - (\varphi_r - \varphi_s)]} \\ + \overline{\frac{1}{2} \frac{B_r^0 B_s^0}{R_r R_s} \cos[(2\omega + r\Omega + s\Omega)t - (\psi_r + \psi_s) - (\varphi_r + \varphi_s)]}. \end{aligned} \tag{14}$$

Der zweite, schnell veränderliche Summand hat den Mittelwert Null. Beim ersten Summanden kann man die Überstreichung weglassen, denn der langsam veränderliche Kosinus bleibt bei der Mittelung über eine im Vergleich zu seiner Periode sehr kurze Zeit unverändert. Daher kann man schreiben:

$$L'_{rs} = \frac{1}{2} \frac{B_r^0 B_s^0}{R_r R_s} \cos[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s) - (\varphi_r - \varphi_s)], \tag{14'}$$

$r$ und $s$ können positiv, negativ oder Null sein und $r \neq s$. Für ein bestimmtes $\omega$ erhält man das Resultat

$$\overline{a_\omega^2} = \sum_{-\infty}^{\infty} Q'_r + \sum_{\substack{-\infty \\ r \neq s}}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} L'_{rs}. \tag{15}$$

Gemäß Gleichung (9') hat man noch über $\omega$ zu integrieren, was gliedweise geschehen kann. Man erhält dabei elementare Funktionen, wenn man in (5) und (6) einige Vernachlässigungen macht. Um $R_r$ zu berechnen, hat man nach der Vorschrift (13') für

$$\beta = \beta_r = \frac{\omega + r\Omega}{\omega_0}$$

zu setzen. Zerlegt man $\beta_r$ in

$$\beta_r = \frac{\omega_0 + (\omega - \omega_0) + r\Omega}{\omega_0}$$

und definiert

$$\frac{(\omega - \omega_0) + r\Omega}{\omega_0} \equiv \xi_r, \tag{16}$$

so hat man eine neue Veränderliche, von der angenommen werden soll, daß

$$|\xi_r| \ll 1, \tag{17}$$

d. h. physikalisch, daß die Breite der erregenden Linie (die verbreiternde Wirkung der Schwankungen mit berücksichtigt) als nicht zu groß vorausgesetzt wird.

*Erstens* entspricht diese Annahme den stets wirklich vorliegenden experimentellen Bedingungen; denn selbst bei einer Linienbreite vom zehnfachen Abstand der beiden $D$-Linien des Natriums wäre $|\xi|$ höchstens $\sim 0{,}005$; arbeitet dabei der die Lichtschwankungen erzeugende Verschluß mit einer Grundfrequenz von $\sim 10^7$, so müßte noch die millionste Harmonische einigermaßen kräftig vorhanden sein, um eine zusätzliche Verbreiterung um den gleichen Betrag zu verursachen — ein Fall, der selbst bei Anregung durch Löschfunken nicht vorkäme.

*Zweitens* dürfte man $|\xi| \ll 1$ selbst dann setzen, wenn die experimentellen Bedingungen dieser Annahme widersprächen, denn man weiß aus Erfahrung, daß es ganz auf dasselbe herauskommt, ob man von einer gewissen Grenze an die Flanken der erregenden Linie mit einstrahlt oder ob man sie wegläßt. (Von der Existenz höherer mit anregbarer Niveaus sei abgesehen.)

Nach (13′) und (16) ist

$$\beta_r = 1 + \xi_r. \tag{18}$$

Setzt man dieses in (5) ein, so erhält man

$$R_r = \sqrt{4\alpha^2 + 4\xi_r^2 + 8\alpha^2\xi_r + 4\xi_r^3 + 4\alpha^2\xi_r^2 + \xi_r^4}.$$

Nun ist $\alpha$ für eine Linie der Wellenlänge $\lambda$ und der Abklingzeit $\tau$:

$$\alpha = \frac{\lambda}{4\pi c \tau}$$

[s. (2), (2′)]. Für sichtbares Licht und $\tau \sim 10^{-8}$ sec findet man $\alpha \sim 10^{-8}$. Man kann also für $\alpha$ immer

$$\alpha \ll 1 \tag{19}$$

annehmen und in der obigen Gleichung für $R_r$ alle bis auf die zwei ersten Summanden unter der Wurzel streichen, so daß man erhält:

$$R_r = 2\sqrt{\alpha^2 + \xi_r^2}. \tag{20}$$

Mit den gleichen Vernachlässigungen erhält man für $\varphi_r$ aus (6)

$$\operatorname{tg} \varphi_r = -\frac{\alpha}{\xi_r}. \tag{21}$$

Nun kann man leicht $L'_{rs}$ [s. (14')] näher berechnen. Es ist

$$\operatorname{tg}(\varphi_r - \varphi_s) = \frac{\alpha(\xi_r - \xi_s)}{\xi_r \xi_s + \alpha^2} \equiv b_{rs}. \tag{22}$$

(14') kann man auflösen in

$$\left.\begin{aligned} 2\frac{L'_{rs}}{B_r^0 B_s^0} &= \frac{1}{R_r R_s}\cos[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s)]\cdot\cos(\varphi_r - \varphi_s) \\ &\quad + \frac{1}{R_r R_s}\sin[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s)]\cdot\sin(\varphi_r - \varphi_s), \\ 2\frac{L'_{rs}}{B_r^0 B_s^0} &= \frac{1}{R_r R_s\sqrt{1+b_{rs}^2}}\cdot\cos[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s)] \\ &\quad + \frac{b_{rs}}{R_r R_s\sqrt{1+b_{rs}^2}}\cdot\sin[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s)]. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Für die Amplitude des Kosinus bzw. des Sinus ergibt sich aus (22) und (20)

$$\frac{1}{R_r R_s\sqrt{1+b_{rs}^2}} = \frac{\xi_r \xi_s + \alpha^2}{4(\alpha^2+\xi_r^2)(\alpha^2+\xi_s^2)}, \tag{24}$$

$$\frac{b_{rs}}{R_r R_s\sqrt{1+b_{rs}^2}} = \frac{\alpha(\xi_r - \xi_s)}{4(\alpha^2+\xi_r^2)(\alpha^2+\xi_s^2)} \tag{25}$$

In Gleichung (23) ist $\omega$ nur noch in den Ausdrücken (24) und (25) enthalten. Es ist daher

$$\begin{aligned} \int_0^\infty L'_{rs}\,\mathrm{d}\omega &= \frac{1}{2}B_r^0 B_s^0\cos[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s)]\cdot\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\omega}{R_r R_s\sqrt{1+b_{rs}^2}} \\ &\quad + \frac{1}{2}B_r^0 B_s^0\sin[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s)]\cdot\int_0^\infty \frac{b_{rs}}{R_r R_s\sqrt{1+b_{rs}^2}}\,\mathrm{d}\omega. \end{aligned} \tag{26}$$

Um die hier auftretenden Integrale auswerten zu können, führen wir eine neue Veränderliche $x$ ein:

$$x \equiv \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}. \tag{27}$$

Außerdem sei zur Abkürzung

$$\varepsilon \equiv \frac{\Omega}{\omega_0}. \tag{28}$$

Dann ist [s. (16)]

$$\xi_r = x + r\varepsilon, \tag{29}$$

$$\mathrm{d}\omega = \omega_0\,\mathrm{d}x, \tag{29'}$$

$$\int_0^\infty \ldots\,\mathrm{d}\omega = \int_{-1}^\infty \ldots\,\mathrm{d}x.$$

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß man von $-1$ bis $\infty$ integrieren darf, obgleich die vorkommenden Integrale nur für $|\xi| \ll 1$ (und demnach auch $|\varkappa| \ll 1$, $|\varepsilon| \ll 1$) gelten. Rechnet man nämlich beispielsweise das Integral

$$\int_{0{,}01}^{0{,}1} \cdots \mathrm{d}\,x$$

aus und vergleicht es mit demselben Integral, zwischen den Grenzen $-1$ und $\infty$ genommen, so findet man einen Unterschied von noch nicht 0,001 %. Aus ähnlichen Gründen darf man statt von $-1$ bis $\infty$ von $-\infty$ bis $\infty$ integrieren.

Mit der Substitution (29) erhält man

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{R_r R_s \sqrt{1 + b_{rs}^2}}\,\mathrm{d}\,x = \frac{\pi\alpha}{4\alpha^2 + (r-s)^2\varepsilon^2}, \tag{30}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{b_{rs}}{R_r R_s \sqrt{1 + b_{rs}^2}}\,\mathrm{d}\,x = \frac{\pi/2 \cdot (r-s)\varepsilon}{4\alpha^2 + (r-s)^2\varepsilon^2} \tag{31}$$

und schließlich das für Gleichung (12) benötigte Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\,x}{R_r^2} = \frac{\pi}{4\alpha}. \tag{32}$$

Nun kann man

$$\int_0^{\infty} L'_s\,\mathrm{d}\,\omega$$

in der Form (26) anschreiben, oder — vorteilhafter — in einer (14′) entsprechenden Form:

$$\int_0^{\infty} L'_s\,\mathrm{d}\,\omega = \frac{\pi\omega_0}{4} \cdot \frac{B_r^0 B_s^0}{\sqrt{4\alpha^2 + (r-s)^2\varepsilon^2}} \cdot \cos\left[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s) - \gamma_{r-s}\right], \tag{33}$$

$$\operatorname{tg}\gamma_{r-s} \equiv \frac{(r-s)\varepsilon}{2\alpha} \tag{33'}$$

Für

$$\int_0^{\infty} Q'_r\,\mathrm{d}\,\omega$$

ergibt sich [s. (12), (32)]

$$\int_0^{\infty} Q'_r\,\mathrm{d}\,\omega = \frac{\pi\omega_0}{8} \cdot \frac{B_r^{0\,2}}{\alpha}. \tag{34}$$

Damit ist der erste Teil der am Anfang dieses Abschnittes gestellten Aufgabe erledigt: Eine Strahlung mit nach einem beliebigen Gesetz, $2\sqrt{S(t)}$ [s. (10)], schwankender Amplitude regt einen linearen Oszillator zu Schwingungen an mit der Intensität:

$$\overline{a'^2} = \sum_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} Q'_r \, \mathrm{d}\omega + \sum_{\substack{-\infty \\ r \neq s}}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} L'_{rs} \, \mathrm{d}\omega. \tag{35}$$

(Bei $\overline{a'^2}$ ist der Index $\omega$ weggelassen zum Zeichen der durchgeführten Integration.)

Nun bleibt noch die Intensität $\overline{a^2}$ der anregenden Strahlung selbst zu bestimmen. Die Rechnung ist genau die gleiche wie für $\overline{a'^2_\omega}$. Man kann alle schon abgeleiteten Resultate bis zur Gleichung (15) einfach übernehmen, wenn man alle vorkommenden $R = 1$ und $\varphi = 0$ (ohne Rücksicht auf die Indizes) setzt. Dann erhält man in Analogie zu (15)

$$\overline{a^2} = \sum_{-\infty}^{\infty} Q_r + \sum_{\substack{-\infty \\ r \neq s}}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} L_{rs}, \tag{36}$$

wobei [nach (12) und (14')]

$$Q_r = \tfrac{1}{2} B_r^{0\,2} \tag{37}$$

und

$$L_{rs} = \tfrac{1}{2} B_r^0 B_s^0 \cdot \cos\left[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s)\right]. \tag{38}$$

Vergleicht man jetzt $a^2$ — (36) — mit $\overline{a'^2}$ — (35) —, so kann man tatsächlich einen einfachen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen feststellen. Für die zeitunabhängigen quadratischen Glieder ist dieser unmittelbar ersichtlich: Es ist [s. (37), (34)]

$$\sum_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} Q'_r \, \mathrm{d}\omega = \frac{\pi \omega_0}{4\alpha} \cdot \sum_{-\infty}^{\infty} Q_r. \tag{39}$$

Um den Zusammenhang zwischen den beiden Doppelsummen der Gleichungen (36) und (35) zu erkennen, greifen wir aus

$$\sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} L_{rs} = \tfrac{1}{2} \sum_{\substack{-\infty \\ r \neq s}}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} B_r^0 B_s^0 \cdot \cos\left[(r-s)\Omega t - (\psi_r - \psi_s)\right]$$

alle Summanden heraus, für die $|r-s|$ gleich ist und einen bestimmten, beliebigen Wert hat. Alle diese Summanden stellen reine (Co)-Sinusschwingungen dar mit der gleichen Frequenz $|r-s|\,\Omega$, jedoch mit jeweils verschiedener Amplitude und Phase. Ihre Teilsumme (und nur diese) liefert

in der Fourierreihe (36) die $|r-s|$ — 1-te Harmonische. Die Gesamtheit dieser Summanden läßt sich in zwei Klassen teilen. Zu der ersten Klasse sollen alle die gehören, für die $r-s>0$, zu der anderen die, für die $r-s<0$ ($r=s$ ist bei der Doppelsumme ausgeschlossen). Wir betrachten nun zunächst die Summanden, für die $r-s>0$ und bilden ihre Teilsumme. (Ein Strich am Summenzeichen soll das Vorhandensein aller dieser Nebenbedingungen andeuten.)

$$\left.\begin{aligned} S_1 &= \tfrac{1}{2}\sum{}' B_r^0 B_s^0 \cdot \cos\left[(r-s)\,\Omega t - (\psi_r - \psi_s)\right] \\ &= X_{r-s} \cdot \cos\left[(r-s)\,\Omega t - \eta_{r-s}\right]. \end{aligned}\right| \tag{40}$$

($X_{r-s}$ ist die resultierende Amplitude, $\eta_{r-s}$ die resultierende Phase.)

In gleicher Weise kann man bei der Doppelsumme aus Gleichung (35) verfahren. Die unter denselben Bedingungen ($r-s=\text{Const}>0$) genommene analoge Teilsumme $S_1'$ lautet:

$$S_1' = \frac{\pi\omega_0}{4\sqrt{4\alpha^2+(r-s)^2\varepsilon^2}} \cdot \sum{}' B_r^0 B_s^0 \cdot \cos\left[(r-s)\,\Omega t - (\psi_r-\psi_s) - \gamma_{r-s}\right]. \tag{41}$$

Diese Summe kann man durch die Substitution

$$(r-s)\,\Omega t - \gamma_{r-s} = (r-s)\,\Omega t_0 \tag{42}$$

auf die vorige zurückführen und erhält

$$S_1' = \frac{\pi\omega_0}{2\sqrt{4\alpha^2+(r-s)^2\varepsilon^2}} \cdot X_{r-s} \cdot \cos\left[(r-s)\,\Omega t - \eta_{r-s} - \gamma_{r-s}\right]. \tag{43}$$

Nun betrachten wir die Summanden der zweiten Klasse. Es sei wieder $r-s>0$. Jedem Summanden der ersten Klasse läßt sich dann ein solcher der zweiten Klasse zuordnen, indem man $s$ und $r$ vertauscht. Tut man das in Gleichung (40), so wird man die analoge Teilsumme über alle Summanden der zweiten Klasse erhalten:

$$S_2 = \tfrac{1}{2}\sum{}' B_r^0 B_s^0 \cdot \cos\left[-(r-s)\,\Omega t + (\psi_r-\psi_s)\right] = S_1. \tag{44}$$

In gleicher Weise wird aus (41)

$$S_2' = \frac{\pi\omega_0}{2\sqrt{4\alpha^2+(r-s)^2\varepsilon^2}} \sum{}' B_r^0 B_s^0 \cdot \cos\left[-(r-s)\,\Omega t + (\psi_r-\psi_s) + \gamma_{r-s}\right] = S_1'. \tag{44'}$$

[Daß $\gamma_{r-s} = -\gamma_{s-r}$, geht aus (33′) hervor.]

Wegen (44) und (45) ist also $2S_1$ die Summe aller Glieder der Gleichung (36), welche die Frequenz $|r-s|\,\Omega$ haben, und $2S_1'$ die Summe

aller Glieder der gleichen Frequenz aus (35). Setzt man $r - s$ einem neuen Laufindex $m$ gleich und setzt man für die zeitunabhängige Größe

$$\sum_{-\infty}^{\infty} Q_r = \tfrac{1}{2} \sum_{-\infty}^{\infty} B_r^0 \equiv X_0, \tag{45}$$

so erhalten die beiden Gleichungen (36) und (35) die Gestalt von Fourierreihen und lassen die Art ihres Zusammenhanges erkennen (s. auch (39)].

$$\left.\begin{aligned} \overline{a^2} &= X_0 + \sum_1^{\infty} X_m \cos(m\Omega t - \eta_m), \\ \overline{a'^2} &= \frac{\pi \omega_0}{4\alpha} X_0 + \sum_1^{\infty} \frac{X_m}{\sqrt{4\alpha^2 + m^2 \varepsilon^2}} \cdot \cos(m\Omega t - \eta_m - \gamma_m). \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Es sei hier kurz an die Bedeutung dieser beiden Gleichungen erinnert: *Strahlt man einem linearen Oszillator eine Resonanzlinie von periodisch schwankender Intensität zu und kann man diese Intensität in Form einer Fourierreihe darstellen — (46) —, so ist die Intensität, mit der der Oszillator zum Mitschwingen angeregt wird, in ihrem zeitlichen Verlauf durch eine zweite Fourierreihe gegeben, deren Koeffizienten und Phasen mit denen der ursprünglichen in einfachem Zusammenhang stehen.*

Das gestellte Problem ist hiermit vollständig gelöst. Nun kann man noch die beiden Reihen so normieren, daß ihre Mittelwerte gleich werden, wie es für spätere Anwendungen in einer Theorie der Fluorometer nötig ist. Bezeichnen wir

$$\overline{a^2} = S(t), \qquad \frac{4\alpha}{\pi \omega_0} \cdot \overline{a'^2} = A(t)$$

und beachten, daß [s. (2), (2'), (28)] $\varepsilon/\alpha = 2\Omega\tau$, so erhalten wir die Gleichungen (46) in der übersichtlichen, endgültigen Form:

$$\left.\begin{aligned} S(t) &= X_0 + \sum_1^{\infty} X_m \cos(m\Omega t - \eta_m), \\ A(t) &= X_0 + \sum_1^{\infty} \frac{X_m}{\sqrt{1 + (m\Omega\tau)^2}} \cdot \cos(m\Omega t - \eta_m - \operatorname{arctg} m\Omega\tau). \end{aligned}\right\} \tag{46'}$$

*3. Veranschaulichung der Ergebnisse.* Die Gleichungen (46') lassen das Verhalten des Oszillators leicht erkennen. Jede Harmonische der Funktion $A(t)$ zeigt eine Verkleinerung der Amplitude und eine Verspätung der Phase gegenüber der entsprechenden Harmonischen von $S(t)$. Je

höher die Harmonische, desto ausgeprägter zeigt sie dieses Verhalten. Die Phasenverspätung hat einen Grenzwert: $\pi/2$; die Amplitude hingegen wird mit wachsendem $m$ immer kleiner, d. h., der Oszillator zeigt auch gegenüber Intensitätsschwankungen eine Art Trägheit. Ist $S(t)$ rein sinusförmig, also beispielsweise

$$S(t) = 1 + \cos \Omega t$$

und daher

$$A(t) = 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \Omega^2 \tau^2}} \cdot \cos (\Omega t - \operatorname{arctg} \Omega \tau), \qquad (46'')$$

so erkennt man, daß die Lichtberge etwas eingeebnet und die Lichttäler etwas aufgefüllt werden (Fig. 1).

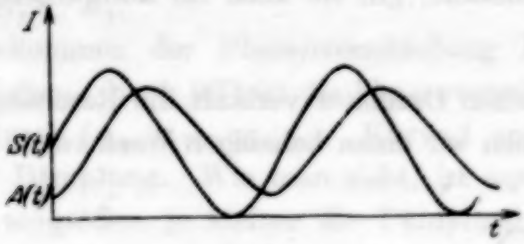



Fig. 1.

Dieser Effekt (der sich übrigens auch bei Gaviola ergab) — er sei kurz als „Einebnungseffekt" bezeichnet — ist um so deutlicher und die Phasenverschiebung um so größer, je größer

$$\Omega \tau \left( = 2 \pi \frac{\tau}{T} \right),$$

d. h., je größer die Abklingzeit im Verhältnis zur Periode der Lichtschwankungen ist. Für $\tau = 0$ (Spiegelung) geht [auch in (46')] $A(t)$ in $S(t)$ über.

Einen tieferen Einblick in das Wesen der hier durchgeführten Betrachtungsweise gewinnt man, wenn man sich das Verhalten des Oszillators bei Einstrahlung einer scharfen Frequenz nochmal vor Augen führt. Es genügt, den einfachen Fall zu betrachten, daß zwei rein sinusförmige Schwingungen miteinander interferieren und (ebenfalls rein sinusförmige) Schwebungen bilden. Setzt man nichts anderes voraus als lineare Superponierbarkeit der Schwingungen im Oszillator, so erhält man für die Elongation der erzwungenen Schwingung den Wert aus Gleichung (8). Die zugehörige

Intensität ergibt sich aus (15), (12) und (14'), wenn man, außer $B_1^0 = B_{-1}^0 = 1$, alle $B$ und alle $\psi = 0$ setzt. Es ist dann

$$\overline{a_\omega'^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_{\omega+\Omega}^2} + \frac{1}{R_{\omega-\Omega}^2}\right) + \frac{1}{R_{\omega+\Omega} \cdot R_{\omega-\Omega}} \cdot \cos\left[2\Omega t - (\varphi_{\omega+\Omega} - \varphi_{\omega-\Omega})\right]. \quad (47)$$

(Die Intensität der Strahlung selbst war

$$\overline{a^2} = 1 + \cos 2\Omega t).$$

Gleichung (47) zeigt vor der Integration qualitativ alle Eigenschaften, die die integrierte Gleichung (46'') hat, läßt aber deutlich und anschaulich erkennen, wie diese zustande kommen. Da sie keinerlei Voraussetzungen enthält über die Form der Resonanzkurve $1/R(\omega)$ und der Phasenkurve $\varphi(\omega)$ des Oszillators, gilt sie auch für kompliziertere Schwingungsgebilde.

Für einen einfachen Oszillator verläuft die Resonanzkurve annähernd wie in Fig. 2. Nehmen wir einen beliebigen Wert von $\omega$ an, der nahe der

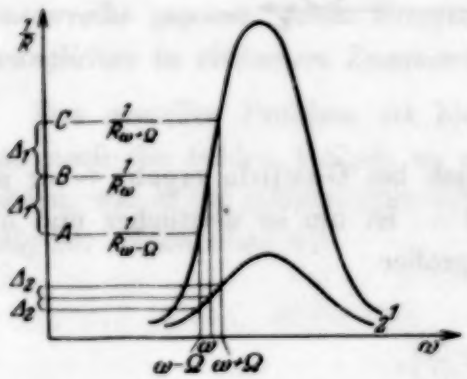



Fig. 2.

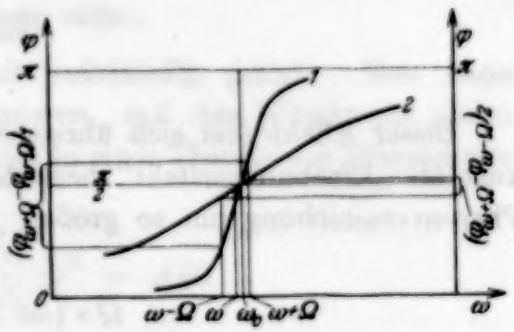



Fig. 3.

Resonanzfrequenz liegt, so liegen die zwei Frequenzen, welche die Schwebungen bilden, im Abstand $\Omega$ symmetrisch rechts und links von $\omega$. Ist $2\Omega$ klein zur natürlichen Linienbreite, so sind die Stücke $AB$ und $BC$ annähernd gleich. Es ist also

$$\left(\text{wenn } \frac{1}{R_{\omega+\Omega}} - \frac{1}{R_{\omega-\Omega}} \equiv 2\Delta_1\right),$$

$$\frac{1}{R_{\omega+\Omega}} = \frac{1}{R_\omega} + \Delta_1, \qquad \frac{1}{R_{\omega-\Omega}} = \frac{1}{R_\omega} - \Delta_1.$$

Der konstante Teil aus (47) wird dann

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R^2_{\omega+\Omega}}+\frac{1}{R^2_{\omega-\Omega}}\right)=\frac{1}{R^2_\omega}+\Delta_1^2,$$

während die Amplitude des Kosinus die Form erhält:

$$\frac{1}{R_{\omega+\Omega}\cdot R_{\omega-\Omega}}=\frac{1}{R^2_\omega}-\Delta_1^2.$$

Man sieht, daß mit wachsendem $\Delta_1$ [d. h. mit wachsendem $\Omega$), wie in (46″) der veränderliche Teil gegenüber dem konstanten zurücktritt. Dieser Einebnungseffekt ist auch hier wieder um so geringer, je größer die Dämpfung (je kleiner $\tau$) ist; man erkennt dies sofort, wenn man die einer starken Dämpfung entsprechende Kurve 2 (derselben Figur) betrachtet: Hier ist bei gleichem $\Omega$: $\Delta_2 < \Delta_1$.

Das Zustandekommen der Phasenverschiebung kann man sich in Fig. 3 veranschaulichen. Nach (47) ist die Phasenverschiebung der Schwebungen gegeben durch $(\varphi_{\omega+\Omega}-\varphi_{\omega-\Omega})$. Kurve 1 entspricht schwacher, Kurve 2 stärkerer Dämpfung. Wie man sieht, ist auch hier die Phasenverschiebung um so größer, je kleiner die Dämpfung und je größer die Schwebungsfrequenz $2\,\Omega$ ist. Im Gegensatz (aber nicht im Widerspruch) zu dem Ergebnis von (46′) kann hier die größte Phasenverschiebung $\pi$ werden.

Die Integration der Gleichung (47) über alle $\omega$ bewirkt eine Art Mittelbildung. Da bis auf einen einzigen Wert von $\omega$ der Einebnungseffekt für alle $\omega$ auftritt und (wegen der Vertauschbarkeit von $R_{\omega+\Omega}$ und $R_{\omega-\Omega}$) für die Werte von $\omega$, die größer sind als die Resonanzfrequenz, in gleichem Sinne wirkt wie für die, die kleiner sind, erhält man diesen Effekt eben auch nach der Mittelbildung. Die Phasenkurve hat bekanntlich ihre größte Steilheit für die Resonanzfrequenz $\omega_0$. Der Wert der Phasenverschiebung $(\varphi_{\omega+\Omega}-\varphi_{\omega-\Omega})$ muß also für $\omega=\omega_0$ größer sein als der durch die Integration erhaltene Mittelwert; er ist, wie man bei Vergleich von (22) und (46′) findet, gerade doppelt so groß.

Stellt man die Frage, worauf man aus der durch eine Messung mit einem Fluorometer experimentell feststellbaren Phasenverschiebung und der Schwebungsfrequenz *unmittelbar* schließen darf, so muß man antworten: Bei Einstrahlung einer *unendlich schmalen Linie* auf die *Steilheit der Phasenkurve* an der betreffenden Stelle; bei dem wirklich realisierbaren Fall der Anregung durch eine *Linie endlicher Breite* auf einen gewissen *Mittelwert der Steilheit* der Phasenkurve (in dessen Berechnung statistische Gewichte eingehen, die von der Form der Resonanzkurve abhängen).

Will man aus den Meßergebnissen mehr entnehmen, so muß man eben ganz bestimmte Annahmen über das Verhalten des Oszillators machen, z. B. wie in dieser Arbeit, daß er der einfachen linearen Differentialgleichung (1) folgt. In diesem Fall läßt sich aus der Phasenverschiebung und der Schwebungsfrequenz die Abklingzeit bestimmen. Es ist nach allen diesen Überlegungen klar, daß man das in (46′) gewonnene Ergebnis nicht ohne weiteres auf kompliziertere Fälle (Atom im Magnetfeld, Fluoreszenz usw.) anwenden darf. Dies wird erst nach der quantenmechanischen Erweiterung möglich sein.

Ich möchte auch hier noch einmal Herrn Professor Schrödinger meinen aufrichtigen Dank aussprechen für wertvollen Rat und fördernde Kritik.

Ebenso bin ich Herrn Professor P. Pringsheim zu großem Dank verpflichtet für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

# Eine allgemeine Theorie der zur Messung sehr kurzer Leuchtdauern dienenden Versuchsanordnungen (Fluorometer).

Von **F. Duschinsky** in **Berlin.**

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1933.)

Es wird untersucht, wie man die unmittelbaren Meßergebnisse eines (beliebig konstruierten) Fluorometers auszuwerten hat.

Die vorliegende Arbeit entstand im Anschluß an experimentelle Untersuchungen mit dem Gaviolaschen Fluorometer und hat zum Ziel, eine exakte Theorie dieses Meßinstrumentes zu geben. Im Laufe der Rechnung zeigte es sich, daß die angewandte Methode und zum Teil auch die dabei gewonnenen Ergebnisse ganz allgemein, für jede Art von Fluorometer anwendbar sind. Es soll hier diese allgemeine Behandlungsweise gebracht werden, jedoch immer in Hinblick auf den ursprünglichen Zweck der Arbeit. Warum die von Gaviola gegebene Beschreibung[1]) der Meßmethode nicht vollkommen ausreicht, wird sich im weiteren ergeben.

Zunächst soll die Anordnung des Gaviolaschen Fluorometers und dessen Wirkungsweise ganz kurz erklärt werden. (Es dient bekanntlich zur Messung der Abklingzeit von durch Einstrahlung angeregter Fluoreszenz, d. h. von Leuchtdauern der Größenordnung $10^{-7}$ bis $10^{-9}$ sec.)

Die Apparatur besteht — von allem Unwesentlichen abgesehen — aus einer Lichtquelle $L$ (Fig. 1), einer Kerrzelle $K_1$, die zwischen gekreuzten Nicols einen elektrooptischen Verschluß bildet, einer halbdurchlässigen planen Platte $H$ und einem zweiten elektrooptischen Verschluß $N_3$—$K_2$—$W$, der sich vom ersten nur dadurch unterscheidet, daß an Stelle des zweiten Nicols ein Wollastonprisma steht. Bei $S$ steht einige Meter von $K_1$ entfernt ein Spiegel. Die Anordnung stellt in dieser Form gleichzeitig eine Einrichtung zur Messung der Lichtgeschwindigkeit dar und arbeitet im Prinzip wie die alte Fizeausche Zahnradmethode. An den Kerrzellen liegt eine hochfrequente Wechselspannung, welche beide so steuert, daß sie zwei

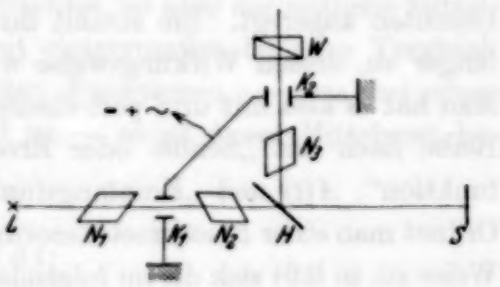



Fig. 1.

[1]) E. Gaviola, I: Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926; II: ZS. f. Phys. **42**, 853, 1927.

synchron laufenden Zahnrädern entsprechen. Die durch $K_1$ erzeugten Lichtblitze treffen nun auf den Spiegel $S$ auf, werden dort reflektiert, kommen zur halbdurchlässigen Platte $H$ zurück und gehen von hier zu $K_2$ und zum Wollastonprisma, bei dem das Intensitätsverhältnis der beiden Gesichtshälften gemessen wird. Dieses ist im wesentlichen nur vom Lichtweg $K_1 - H - S - H - K_2$ und von der Unterbrechungsfrequenz der Kerrzellen abhängig.

Zur Messung einer Abklingzeit stellt man an die Stelle der halbdurchlässigen Platte $H$ das zu untersuchende Medium, dessen Fluoreszenzlicht jetzt hinter $W$ zu beobachten sein wird, und es zeigt sich, daß das Intensitätsverhältnis im Wollastonprisma so ist, als ob das Licht einen Umweg gegemacht hätte. Bestimmt man nun die diesem Umweg entsprechende Spiegelentfernung (indem man die oben beschriebene Anordnung mit halbdurchlässiger Platte und Spiegel wiederherstellt), so kann man aus dieser Rückschlüsse auf die Abklingzeit der Fluoreszenz ziehen.

Es gibt verschiedene Anordnungen zur Messung von Abklingzeiten, die gewisse gemeinsame Merkmale zeigen, nach denen man sie unter dem Begriff „Fluorometer" zusammenfassen kann. Eine solche Zusammenfassung ist deshalb von Wert, weil sie eine gemeinsame theoretische Behandlung aller dieser Methoden ermöglicht; dadurch wird sich, ferner, nach Durchführung der Theorie klar übersehen lassen, wodurch sich die bestehenden Methoden prinzipiell unterscheiden und welche Möglichkeiten es für neue geben kann.

Die für ein Fluorometer charakteristischen Merkmale sind die folgenden:

Eine leuchtfähige Substanz wird auf irgendwelche Art periodisch zum Leuchten angeregt. Sie strahlt ihre schwankende Intensität einem Empfänger zu, dessen Wirkungsweise wieder periodisch von der Zeit abhängt. Man hat es also mit drei periodischen Funktionen der Zeit zu tun, die der Reihe nach mit „Sende- oder Erregungsfunktion", $S(t)$, „Ausstrahlungsfunktion", $A(t)$ und „Empfangsfunktion", $E(t)$, bezeichnet werden sollen. Ordnet man einer Fluorometeranordnung diese drei Funktionen in geeigneter Weise zu, so läßt sich die im folgenden entwickelte Theorie auf sie anwenden. $S(t)$ z. B. ist beim Becquerelschen Phosphoroskop die von der ersten Lochscheibe durchgelassene Intensität von annähernd rechteckförmigem Verlauf. Bei der Webbschen Methode beispielsweise, die mit Elektronenstoßanregung arbeitet, muß man $S(t)$ als die Intensität definieren, die bei Anregung durch Einstrahlung die gleichen Wirkungen hervorrufen würde. Es ist jedoch vorteilhafter, einen Vergleich der einzelnen Methoden erst nach der genauen Darstellung der Theorie vorzunehmen, da sich dann vieles

von selbst ergibt. Hier wäre noch zu sagen, daß die drei periodischen Funktionen $S(t)$, $A(t)$ und $E(t)$ untereinander ganz verschieden sein können, nur müssen sie immer die gleiche Grundperiode haben.

*1. Übersicht über die Theorie.* Es soll nun zunächst der Weg skizziert werden, auf dem man zu einer allgemeinen Theorie der Fluorometer gelangt. Um einen konkreten Fall vor Augen zu haben — was die Allgemeinheit der daran zu knüpfenden Betrachtungen nicht beeinträchtigen wird — soll als nächstliegendes Beispiel wieder die oben beschriebene Anordnung mit zwei Kerrzellen gewählt werden. $c_1 S(t)$ sei die Intensität, die von dem ersten Verschluß durchgelassen wird, wenn man die Intensität 1 hineinschickt, $c_2 E(t)$ die Intensität, die — wieder bei Einstrahlung der Intensität 1 — in dasjenige Gesichtsfeld des Wollastonprismas fällt, dessen Schwingungsrichtung zu der des Nicols $N_3$ gekreuzt ist; $c_3 A'(t)$ schließlich sei die Intensität, die die Substanz bei Einstrahlung von $c_1 S(t)$ ausstrahlt. $c_1$, $c_2$ und $c_3$ sind Normierungskonstanten, die nachträglich zweckmäßig gewählt werden sollen. Hat man nun die Anordnung gemäß Fig. 1 und ist $\vartheta$ die Zeit, die das Licht für den Weg $K_1$—$H$—$S$—$H$—$K_2$ braucht, und strahlt man in den ersten Verschluß mit der Intensität 1 ein, so wird beim zweiten Verschluß zur Zeit $t$ die Intensität $c_1 S(t-\vartheta)$ ankommen, wobei man die Lichtverluste infolge Reflexion usw. in das $c_1$ hineinzunehmen hat. Die in das zu $N_3$ „gekreuzte" Gesichtsfeld des Wollastonprismas fallende Intensität — sie sei im folgenden mit dem Index $\times$ bezeichnet — wird dann also sein:

$$J_S^{\times} = c_1 c_3 S(t-\vartheta) \cdot E(t). \tag{1}$$

Was man beim Versuche tatsächlich beobachtet, ist aber der zeitliche Mittelwert von $J^{\times}$. Ist die Beobachtungszeit einigermaßen lang im Vergleich zur Grundperiode $T$ der vorkommenden Funktionen — was bei einer Periode von $\sim 10^{-7}$ sec immer der Fall ist — so ist dieser Mittelwert bekanntlich gleich

$$\frac{1}{T}\int_0^T J_S^{\times}\,\mathrm{d}t;$$

(die Bildung des zeitlichen Mittelwertes soll im folgenden stets durch Überstreichen angedeutet werden). Erscheint in dem einen Teil des Wollastonprismas die Intensität $c_2 E$, so ist bei geeignet gewähltem $c_2$ die im anderen Gesichtsfeld erscheinende Intensität gleich $c_2(1-E)$, wenn man wieder mit der konstanten Intensität 1 eingestrahlt hat; denn die Summe beider, $c_2 E + c_2(1-E)$, muß dasselbe ergeben, was aus der Kerrzelle direkt

austritt, muß also konstant und hier gleich $c_2$ sein. (Von Verlusten im Wollastonprisma sei abgesehen.) Damit ergibt sich auch die Bedeutung von $c_2$. Wäre $c_2$ gleich 1, so würde das bedeuten, daß keine Linsen- und Blendenverluste da sind und die ganze in $N_3$ hineingeschickte Intensität in den beiden Gesichtsfeldern des Wollastonprismas wiedererscheint. Die Intensität in dem zu $N_3$ „parallelen" Gesichtsfeld — es werde mit dem Index $\parallel$ gekennzeichnet — wird also bei Einstrahlung von $c_1 S(1-\vartheta)$

$$J_S^{\parallel} = c_1 c_2 S(t-\vartheta) \cdot [1 - E(t)]. \tag{2}$$

Das Verhältnis der Mittelwerte

$$\frac{\overline{J_S^{\times}}}{\overline{J_S^{\parallel}}} = \frac{\overline{S(t-\vartheta) \cdot E(t)}}{\overline{S(t-\vartheta)} - \overline{S(t-\vartheta) \cdot E(t)}} \tag{3}$$

ist von $c_1$ und $c_2$ unabhängig und bequem meßbar. Die durch (3) dargestellte Funktion von $\vartheta$ soll „Spiegelkurve" genannte werden. Sind $S(t)$ und $E(t)$ in ihrer Grundperiode phasengleich, so hat — wie man sich leicht veranschaulichen kann — die Spiegelkurve für $\vartheta = nT$ Maxima und für $\vartheta = (n + \frac{1}{2})\,T$ Minima, wenn $n = 0, 1, 2, \ldots$

Stellt man nun an die Stelle der halbdurchlässigen Platte das zu untersuchende Medium, ohne sonst etwas zu ändern, so erscheinen jetzt im Wollastonprisma die Intensitäten $\overline{J_A^{\times}}$ und $\overline{J_A^{\parallel}}$, deren Verhältnis man erhält, wenn man in Gleichung (3) $S(t-\vartheta)$ durch $c_3 A'(t)$ ersetzt. $c_3$ läßt sich zwar kürzen, soll aber aus einem bald ersichtlichen Grunde stehenbleiben. Es wird also

$$\frac{\overline{J_A^{\times}}}{\overline{J_A^{\parallel}}} = \frac{\overline{c_3 A'(t) \cdot E(t)}}{\overline{c_3 A'(t)} - \overline{c_3 A'(t) \cdot E(t)}}. \tag{4}$$

Dieses Intensitätsverhältnis ist das unmittelbare Meßergebnis, das bei verschiedener Abklingzeit verschieden ausfallen muß. Um es auszuwerten, sucht man diejenige Spiegelentfernung, die das gleiche Intensitätsverhältnis ergibt, so daß also

$$\frac{\overline{J_S^{\times}}}{\overline{J_S^{\parallel}}} = \frac{\overline{J_A^{\times}}}{\overline{J_A^{\parallel}}}$$

ist, oder

$$\frac{\overline{S(t-\vartheta) \cdot E(t)}}{\overline{S(t-\vartheta)} - \overline{S(t-\vartheta) \cdot E(t)}} = \frac{\overline{c_3 A'(t) \cdot E(t)}}{\overline{c_3 A'(t)} - \overline{c_3 A'(t) E(t)}} \tag{5}$$

Wählt man nun $c_3$ so, daß

$$\overline{S(t-\vartheta)} = \overline{c_3 A'(t)} \tag{6}$$

und setzt definitionsweise

$$c_3 A'(t) \equiv A(t), \tag{7}$$

so folgt aus (5)

$$\overline{S(t-\vartheta)\cdot E(t)} = \overline{A(t)\cdot E(t)}. \tag{8}$$

Zu (6) ist noch zu bemerken, daß selbstverständlich

$$\overline{S(t-\vartheta)} = \overline{S(t)}, \tag{9}$$

da ja $S$ periodisch ist.

Gleichung (8) gilt also unter der Voraussetzung, daß man die Funktionen $S(t)$ und $A(t)$ so normiert hat, daß ihre Mittelwerte gleich werden. Von den drei Konstanten $c_1$, $c_2$ und $c_3$ können daher zwei beliebig gewählt werden[1]). Nimmt man die Form der Funktionen $S(t)$ und $E(t)$ als gegeben an, so enthält die linke Seite der Gleichung (8) noch die beiden Veränderlichen $T$[2]) und $\vartheta$, d. h. die Grundperiode und die durch den Lichtumweg hervorgerufene zeitliche Phasenverschiebung. Die rechte Seite enthält $T$ und $\tau$[2]), die Grundperiode und die Abklingzeit. Es wird sich zeigen, daß diese drei Veränderlichen nur in der Verbindung $\vartheta/T$ und $\tau/T$ vorkommen, was übrigens einleuchtend ist, da es ja nicht auf die absolute zeitliche Verschiebung $\vartheta$ ankommt, sondern auf die durch sie hervorgerufene Phasenverschiebung der Funktion $S(t)$; auch rein formal muß es so sein, da ja die vorkommenden Funktionen periodisch sind und daher dimensionslose Argumente haben müssen. Bezeichnet man die linke Seite der Gleichung (8) mit dem Funktionszeichen $f$, die rechte Seite mit $g$, so ist

$$f\left(\frac{\vartheta}{T}\right) = g\left(\frac{\tau}{T}\right). \tag{8'}$$

Kennt man den Verlauf dieser beiden Funktionen und kennt man $\vartheta/T$, so kann man — zumindest näherungsweise — $\tau/T$ bestimmen und hat somit bei bekannter Periode auch $\tau$ selbst. Nun läßt sich $f(\vartheta/T)$ aus der experimentell aufgenommenen Spiegelkurve ermitteln oder, wenn man die Arbeitsweise der Kerrzellen zusammen mit der der Hochfrequenzspannungsquelle genau kennt, auch berechnen. Unbekannt ist jedoch die Funktion $g(\tau/T)$, da sie implizite $A(\tau, t)$ enthält ($\tau$ als Parameter). $A(\tau, t)$ aber hängt bei einer gegebenen Substanz nur von $S(t)$ ab. Selbst wenn man aber diese

[1]) Bei Konstruktion der Spiegelkurve, die nur $c_1$ und $c_2$ enthält, ist nur eine der beiden Konstanten beliebig wählbar.

[2]) Implizite.

Abhängigkeit experimentell ermitteln könnte, müßte man erst wissen, wie man aus $A(t)$ auf die spontane Abklingzeit der betreffenden Substanz zu schließen hat. Man muß also, um die Messungen auswerten zu können, schon vorher theoretische Voraussetzungen machen, und die Meßergebnisse sind in dem Maße hypothetisch, als es diese Voraussetzungen sind. Es ist demnach nicht ganz richtig, daß die Fluorometermethoden die Abklingzeit auf ganz direkte, unmittelbare Weise zu messen gestatten. Der Zusammenhang zwischen $A(t)$ und $S(t)$ ist an anderer Stelle abgeleitet worden[1]). Kennt man also $S(t)$ und $E(t)$, so läßt sich damit $g(\tau/T)$ berechnen und man kann aus Gleichung (8) $\tau/T$ berechnen. Es wird sich im folgenden zeigen, daß man nicht einmal die Funktionen $S(t)$ und $E(t)$ selbst zu kennen braucht, sondern nur die Fourierkoeffizienten der aus ihnen entstandenen (periodischen) Funktion $f(\vartheta/T)$. Mit letzterer sind daher auch diese empirisch (durch experimentelles Aufnehmen der Spiegelkurve) ermittelbar. Dieses Ergebnis ist insofern von Bedeutung, als man dadurch in der Lage ist, mit irgendwelcher Art von Verschlüssen zu arbeiten, ohne deren Charakteristik kennen zu müssen. Es ist somit prinzipiell auch nicht nötig, die Kerrzellen — wie es Gaviola verlangt — irgendwie einzustellen. Trotzdem wird man beim praktischen Arbeiten eine bestimmte, ein für allemal feststehende Justierung vornehmen, um nicht jedesmal von neuem die harmonische Analyse der Kurve durchführen zu müssen.

Nach dieser orientierenden Übersicht kann zur Darstellung der Funktion $f(\vartheta/T)$ als Fourierreihe und der Funktion $g(\tau/T)$ mittels der Fourierkoeffizienten von $f(\vartheta/T)$ geschritten werden. Die Gleichsetzung der in diese Form gebrachten beiden Funktionen $f$ und $g$ wird zu dem als „Hauptgleichung, bezeichneten Ausdruck (17) führen.

2. *Die Hauptgleichung.* Wir knüpfen an Gleichung (8) an, die noch dahin vervollständigt werden soll, daß wir den Lichtweg von $K_1$ bis $H$ und von $H$ bis $K_2$ nicht mehr vernachlässigen. Auf der linken Seite der Gleichung könnte dieser „schädliche Lichtweg" — eine Rechtfertigung dieser Bezeichnung wird sich später ergeben — mit in $\vartheta$ eingerechnet werden; auf der rechten Seite muß man ihn jedoch durch Einführung einer besonderen zusätzlichen Phasenverschiebung berücksichtigen. Die Rechnung wird einfacher, wenn man dies auch auf der linken Seite tut. Es soll daher unter $\vartheta$ nur die Zeit verstanden werden, die das Licht für den Weg $H$—$S$—$H$ braucht.

---

[1]) F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **81**, 7, 1933.

Da alle Veränderlichen und Parameter nur in der Verbindung mit $\Omega$ vorkommen, kann man zur Vereinfachung der Schreibweise setzen:

$$\left.\begin{aligned} \Omega t &\equiv x, \\ \Omega \vartheta &\equiv \sigma, \\ \Omega \tau &\equiv \varrho, \\ \Omega t_l &\equiv l \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

($t_l$ ist die Zeit des schädlichen Lichtweges). Aus Gleichung (8) wird dann

$$\overline{S(t - t_l - \vartheta) \cdot E(t)} = \overline{A(t - t_l) \cdot E(t)}. \tag{11}$$

Wir nehmen nun an, daß die Funktionen $S(t)$, $E(t)$ und $A(t)$ in Form von Fourierreihen gegeben sind:

$$\left.\begin{aligned} S(t) &= S_0 + \sum (S_m \cos m x + s_m \sin m x), \\ E(t) &= E_0 + \sum (E_n \cos n x + e_n \sin n x), \\ A(t) &= A_0 + \sum [A_m \cos (m x - \gamma_m) + a_m \sin (m x - \gamma_m)]. \end{aligned}\right\} \tag{11'}$$

(Diese und alle folgenden Summen sind von 1 bis $\infty$ zu nehmen.) Dann wird (unter Beachtung der Orthogonalität der Funktionen Sinus und Kosinus) aus der linken Seite der Gleichung (11):

$$\begin{aligned} f = S_0 E_0 &+ \sum \frac{S_m E_m + s_m e_m}{2} \cos m (l + \sigma) \\ &+ \sum \frac{S_m e_m - s_m E_m}{2} \sin m (l + \sigma). \end{aligned} \tag{12}$$

Setzt man nun zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} S_m E_m + s_m e_m &\equiv 2 P_m, \\ S_m e_m - s_m E_m &\equiv 2 p_m, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

so erhält man

$$\begin{aligned} f = S_0 E_0 &+ \sum (P_m \cos m l + p_m \sin m l) \cdot \cos m \sigma \\ &+ \sum (p_m \cos m l - P_m \sin m l) \cdot \sin m \sigma \end{aligned}$$

und mit den weiteren Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} P_m \cos m l + p_m \sin m l &\equiv U_m, \\ p_m \cos m l - P_m \sin m l &\equiv u_m, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

schließlich

$$f = S_0 E_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (U_m \cos m \sigma + u_m \sin m \sigma). \tag{15}$$

Die Intensität $f$, die in dem einen Gesichtsfeld des Wollastonprismas erscheint, ist hiermit in der Form einer Fourierreihe als Funktion des Licht-

umweges dargestellt (denn $\sigma = \Omega\vartheta$ und $\vartheta$ ist die Zeit, die das Licht von der halbdurchlässigen Platte zum Spiegel und zurück braucht).

Die analoge Darstellung von

$$g = \overline{A(t - t_l) \cdot E(t)}$$

ist jetzt sehr einfach, denn die Funktion $A(t)$ spielt hier genau dieselbe Rolle wie $S(t - \vartheta)$ in

$$f = \overline{S(t - t_l - \vartheta) \cdot E(t)}.$$

Diejenige Phasenverschiebung, die zu der wegen des schädlichen Lichtweges ohnehin schon vorhandenen dadurch hinzukam, daß man das Licht einen Umweg machen ließ, entsteht jetzt durch die Trägheit des an die Stelle der halbdurchlässigen Platte getretenen Leuchtatoms. Es entsprechen einander also die Phasen $\gamma_m$ und $m\sigma$ und — wie ohne weiteres einzusehen ist — die Amplituden $A_m$ und $S_m$ bzw. $a_m$ und $s_m$. Man erhält daher sofort $g$, wenn man in (15) $S_{x_l}$ bzw. $s_m$ durch $A_m$ bzw. $a_m$ und $m\sigma$ durch $\gamma_m$ ersetzt. Da nach dem an anderer Stelle[1]) dargestellten Zusammenhang zwischen $A(t)$ und $S(t)$ die Beziehungen

$$A_m = \frac{S_m}{\sqrt{1 + m^2\varrho^2}}, \qquad a_m = \frac{s_m}{\sqrt{1 + m^2\varrho^2}}, \qquad \operatorname{tg}\gamma_m = m\varrho$$

bestehen, läuft dies darauf hinaus, einerseits $U_m$ durch

$$\frac{U_m}{\sqrt{1 + m^2\varrho^2}},$$

und $u_m$ durch

$$\frac{u_m}{\sqrt{1 + m^2\varrho^2}}$$

zu ersetzen — was man durch Zurückgehen auf (14) und (13) verifiziert —, andererseits mittels der Identitäten

$$\cos\gamma_m = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\gamma_m}} \quad \text{und} \quad \sin\gamma_m = \frac{\operatorname{tg}\gamma_m}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2\gamma_m}}.$$

$\cos\gamma_m$ und $\sin\gamma_m$ durch Funktionen von $(m\varrho)$ auszudrücken. Auf diese Weise ergibt sich:

$$g = S_0 E_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \left( U_m \cdot \frac{1}{1 + m^2\varrho^2} + u_m \cdot \frac{m\varrho}{1 + m^2\varrho^2} \right). \tag{16}$$

[1]) F. Duschinsky, l. c.

Hat man durch Abmessung der Spiegelentfernung und Messung der Unterbrechungsfrequenz $\Omega$ den Wert von $\sigma$ festgestellt, der im Wollastonprisma dasselbe Intensitätsverhältnis gibt, wie man es bei einer Messung mit dem zur Lumineszenz angeregten Medium bekommt, so erhält man den Zusammenhang zwischen diesem Wert von $\sigma$ und der Abklingzeit $\tau = \varrho/\Omega$ des untersuchten Mediums -- siehe (8) ff. —, indem man $f$ und $g$ gleichsetzt:

$$\sum_{m=1}^{\infty} (U_m \cos m\sigma + u_m \sin m\sigma) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{U_m + u_m \cdot m\varrho}{1 + m^2\varrho^2}. \tag{17}$$

Sind die Fourierkoeffizienten $U_m$ und $u_m$ bekannt, so ist (17) eine Gleichung der einzigen Unbekannten $\varrho$ ($= \Omega\tau$), aus der man diese prinzipiell bestimmen kann. Die Kenntnis der Fourierkoeffizienten kann man sich wiederum aus der Spiegelkurve verschaffen, indem man aus dieser den Verlauf der Funktion $f$ entnimmt. Nach (3) ist die Spiegelkurve dargestellt durch

$$\frac{\overline{J_S^{\times}}}{\overline{J_S^{\shortparallel}}} \equiv v = \frac{f}{k - f}, \quad (k = \overline{S(t)} = \text{Const}).$$

$f$ ist also

$$f = k \cdot \frac{v}{1 + v}. \tag{18}$$

Die harmonische Analyse dieser Funktion liefert die in (17) benötigten Fourierkoeffizienten; $k$ kann beliebig angenommen werden, da es — wie aus (17) hervorgeht — auf die Absolutwerte von $U_m$ und $u_m$ nicht ankommt.

Die Gleichungen (15) und (17) sind das Ergebnis der auf den Fall der Resonanzanregung angewandten Gleichung (8) bzw. (11).

*Für das Gaviolasche Fluorometer ergibt sich aus ihnen die bereits erwähnte wichtige Möglichkeit: Man kann Erregungs- und Empfangsfunktion beliebig wählen, ohne deren Verlauf kennen zu müssen.*

Man kann infolgedessen die als elektro-optische Verschlüsse dienenden Kerrzellen sowohl mit ungedämpften als auch mit gedämpften elektrischen Schwingungen betreiben.

*3. Diskussion der Hauptgleichung und der Spiegelkurve.* 1. Von der Spiegelkurve

$$v(\vartheta) = \frac{f(\vartheta)}{1 - f(\vartheta)}$$

läßt sich sagen, daß sie in bezug auf $\vartheta$ dieselbe Periodizität hat wie $S(t)$ in bezug auf $t$; denn $v(\vartheta)$ hat die gleiche Grundperiode $T$ wie $f(\vartheta)$

$$v(\vartheta + T) = \frac{f(\vartheta + T)}{1 - f(\vartheta + T)} = \frac{f(\vartheta)}{1 - f(\vartheta)} = v(\vartheta).$$

$f(\vartheta)$ wiederum hat die gleiche Grundperiode wie $S(t)$, was aus ihren Fourierdarstellungen hervorgeht. Übrigens ist dieser Sachverhalt sehr anschaulich und auch ohne jede Theorie einzusehen — man denke an die Fizeausche Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit.

Für $\varrho = 0$ folgt aus (17) $\sigma = 0$. Für sehr kleine $\varrho$ und $\sigma$ ergeben sich folgende einfache Zusammenhänge, wenn entweder alle $u_m$ oder alle $U_m$ Null sind:

2. Sind alle $u_m$ Null, d. h. ist $f$ eine reine Kosinusreihe, so wird aus (17):

$$\sum U_m \left(1 - \frac{m^2 \sigma^2}{2}\right) = \sum \frac{U_m}{1 + m^2 \varrho^2} \approx \sum U_m (1 - m^2 \varrho^2),$$

und daraus folgt

$$\varrho = \frac{\sigma}{\sqrt{2}},$$

bzw.

$$\tau = \frac{\vartheta}{\sqrt{2}} = 0{,}71\,\vartheta. \tag{19}$$

Gaviola macht in seiner Arbeit die Angabe $\tau = \vartheta$. Er kam hierzu durch Anschauung, indem er eine Formel, die den Zusammenhang zwischen $A(t)$ und $S(t)$ vermittelt (und die im übrigen nur qualitativ richtig ist), für eine Funktion $S(t)$, die dem Arbeiten seiner Kerrzelle entsprach, graphisch auswertete, und zwar einmal für einen Wert $\tau = 5{,}17 \cdot 10^{-9}$ sec und einmal für $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ sec. Er sagt zu dem Ergebnis[1]): „Man sieht (Fig. 14), daß, wenn $\tau$ klein gegen die Periode $T$ ($10^{-7}$) ist, die Kurve" — gemeint ist $A(t)$ — „im wesentlichen nur um $\tau$ verschoben wird". Es ist in der Tat — sowohl nach Gaviolas Beziehung zwischen $S(t)$ und $A(t)$, wie nach der exakten — der Gangunterschied zwischen $S(t)$ und $A(t)$ für kleine $\tau$ gleich $\tau$, aber das Fluorometer reagiert in fast noch empfindlicherer Weise auf den Einebnungseffekt, den Gaviola vernachlässigte. Wie groß der Einfluß dieses Effektes ist (der darin besteht, daß sich die Extremwerte von $A(t)$ um so mehr dem Mittelwerte $\overline{A(t)}$ nähern, je kleiner $T/\tau$ gemacht wird), sieht man, wenn man die Funktion $A(t)$ nach der Gaviolaschen

[1]) E. Gaviola, l. c. I, S. 701, Zeile 5.

Formel wirklich berechnet und auf Gleichung (8) anwendet. Man erhält dann auf der rechten Seite von (17) $(1 + m^2\varrho^2)^{3/2}$ statt $1 + m^2\varrho^2$, und dies hat zur Folge, daß für kleine $\varrho$ und $\sigma$

$$\tau = \frac{\vartheta}{\sqrt{3}} = 0{,}58\,\vartheta.$$

Diese Beziehung hätte Gaviola bei Berücksichtigung des Einebnungseffektes gefunden. Die exakte Ausstrahlungsfunktion unterscheidet sich von der nach Gaviolas Formel berechneten dadurch, daß

$$A_m = \frac{S_m}{\sqrt{1 + m^2\varrho^2}}, \quad a_m = \frac{s_m}{\sqrt{1 + m^2\varrho^2}},$$

während bei Gaviola

$$A_m = \frac{S_m}{1 + m^2\varrho^2}, \quad a_m = \frac{s_m}{1 + m^2\varrho^2}.$$

Für (19) wurde vorausgesetzt, daß $f$ keine Sinusglieder enthält. $f$ ist demnach eine gerade Funktion, d. h. $f(-\vartheta) = f(\vartheta)$. Daher ist auch die Spiegelkurve eine gerade Funktion von $\vartheta$. Nehmen wir an, daß der schädliche Lichtweg zu vernachlässigen sei (was möglich ist, wenn die Zeit dieses Lichtumweges $t_l \ll T$ und wenn keine zu hohen Harmonischen vorkommen); es ist dann [s. (14)]

$$U_m = P_m, \quad u_m = p_m.$$

Soll die Spiegelkurve eine gerade Funktion werden, so muß nach (13) sein:

$$S_m e_m - s_m E_m = 0,$$

oder

$$\frac{S_m}{s_m} = \frac{E_m}{e_m},$$

d. h. entsprechende Harmonische der Erregungs- und der Empfangsfunktion müssen gleichphasig sein. Dies ist im besonderen dann der Fall, wenn man durch geeignete Wahl des Anfangspunktes der Zeitzählung die Funktionen $S(t) - \overline{S(t)}$ und $E(t) - \overline{E(t)}$ gleichzeitig gerade oder ungerade machen kann. (Eine Funktion kann nur dann ungerade sein, wenn ihr Mittelwert verschwindet.)

Die Spiegelkurve wird beim Gaviolaschen Fluorometer gerade, wenn man — wie es für die Auswertung am bequemsten ist — beide Kerrzellen genau gleich einstellt.

3. $f$ enthalte nur Sinusglieder; $f - \bar{f}$ ist daher eine ungerade Funktion von $\vartheta$, d. h.

$$f(-\vartheta) - \bar{f} = \bar{f} - f(\vartheta).$$

(Eine ähnliche Aussage für die Spiegelkurve selbst ist hier nicht möglich.) Es wird dann für kleine $\varrho$ und $\sigma$ aus (17)

$$\sum u_m m\sigma = \sum u_m m\varrho$$

und daher

$$\tau = \vartheta. \tag{20}$$

Nun kann man wieder bei Vernachlässigung des schädlichen Lichtweges aus (13) gewisse Bedingungen für die Fourierkoeffizienten von $S(t)$ und $E(t)$ ableiten und findet, daß $f - \bar{f}$ dann ungerade wird, wenn entsprechende Harmonische von $S(t)$ und $E(t)$ sich in der Phase um $\pi/2$ unterscheiden.

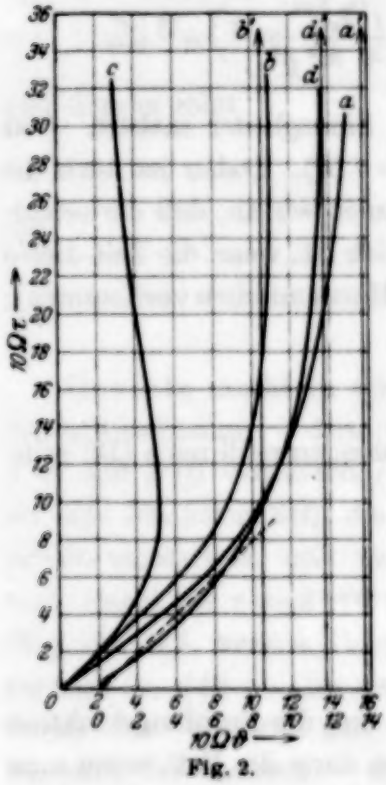


Fig. 2.

*4. Einfachste Sonderfälle [$S(t)$ rein sinusförmig].* Wie für kleine $\varrho$ und $\sigma$ ließen sich auch für sehr große Werte von $\varrho$ ($\sigma$ wächst nicht unbegrenzt) aus der Gleichung (17) gewisse allgemeine Aussagen machen. Vorteilhafter ist es aber, typische Spezialfälle auszuwählen und diese zu untersuchen und an Hand von graphischen Darstellungen zu veranschaulichen. Wir wählen als erstes Beispiel

1. $S(t) = E(t) = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t)$ und vernachlässigen den schädlichen Lichtweg. Aus (17) folgt

$$\cos\sigma = \frac{1}{1+\varrho^2},$$

$$\varrho = \sqrt{\frac{1}{\cos\sigma} - 1}.$$

$\varrho$ als Funktion von $\sigma$ ist in Fig. 2 durch Kurve $a$ dargestellt. $\varrho$ wächst, wie zu erwarten war [siehe (19)], bei kleinen Werten etwas langsamer als $\sigma$, dann aber immer rascher und schließlich ins Unendliche, während sich $\sigma$ dem asymptotischen Wert $a' = \pi/2 = 1{,}57$ nähert.

$$\Omega\vartheta = 2\pi\frac{\vartheta}{T} = \frac{\pi}{2}$$

bedeutet, daß alle $\vartheta$-Werte bei einer Vergleichsmessung unter

$$\vartheta = \vartheta_0 \equiv \frac{T}{4} \tag{21}$$

liegen müssen. Daß man gerade diesen Grenzwert für $\vartheta$ erhalten muß, läßt sich leicht einsehen. $\tau = \infty$ bedeutet, daß man erst unendlich lange warten muß, bis das angeregte Atom den stationären Zustand erreicht hat; dann klingt es aber in endlicher Zeit auch nicht mehr ab; es leuchtet mit konstanter Intensität unbekümmert um die Schwankungen der anregenden Lichtquelle. Man kann also — da es auf die absolute Intensität nicht ankommt — das Atom durch eine beliebige konstante Lichtquelle ersetzen[1]). Diese muß dann dieselbe Einstellung geben, wie man sie bei Spiegelung für einen Lichtweg $\vartheta_0 = T/4$ erhält. Daß diese Zeit nun zwischen der liegen muß, für die die Spiegelkurve ein Maximum hat (0), und der, für die sie ein Minimum hat ($T/2$), ist einleuchtend: Das Maximum entsteht durch Mittelung von $E(t)$, wobei das Maximum dieser Funktion mit dem von $S(t)$ zusammenfällt; $S(t)$ spielt bei der Mittelbildung die Rolle eines statistischen Gewichtes und bevorzugt in diesem Fall die großen Werte von $E(t)$. Es wird also — da $S(t) = E(t)$ —

$$f_{\max} = \overline{S(t) \cdot S(t)} = \overline{\tfrac{1}{4}(1 + \cos \Omega t)^2} = \tfrac{1}{4}(1 + \tfrac{1}{2}) = \tfrac{3}{8}.$$

Fällt das Maximum der Funktion mit dem Minimum des statistischen Gewichtes zusammen, so erhält man das Minimum der Spiegelkurve und $f_{\min}$ wird

$$f_{\min} = \overline{S\left(t - \frac{T}{2}\right) \cdot S(t)} = \overline{\frac{1}{4}(1 - \cos \Omega t)(1 + \cos \Omega t)} = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{8}.$$

Ein mittleres $f = f_{\text{med}}$ entsteht, wenn das Maximum der Funktion mit einem mittleren Wert des statistischen Gewichts zusammenfällt:

$$f_{\text{med}} = \overline{\tfrac{1}{4}(1 + \sin \Omega t)(1 + \cos \Omega t)} = \tfrac{1}{4}.$$

Das statistische Gewicht bevorzugt hier nämlich weder die großen noch die kleinen Werte von $E(t)$; man kann es daher durch den konstanten Mittelwert $S(t) = \frac{1}{2}$ ersetzen, was eben experimentell auf die oben beschriebene Weise durch Anbringen einer konstanten Lichtquelle geschieht. Es ist in der Tat

$$\overline{S(t)} \cdot \overline{E(t)} = \tfrac{1}{4} = f_{\text{med}}.$$

---

[1]) Siehe E. Gaviola, l. c. I, S. 701.

Der hier beschriebene einfachste Fall von Erregungs- und Empfangsfunktionen ist deshalb von Bedeutung, weil er den typischen Verlauf der Funktion $\varrho(\sigma)$ zeigt. Die beim Arbeiten mit Kerrzellen vorkommenden Funktionen $S(t)$ und $E(t)$ ergeben einen ganz ähnlichen Zusammenhang zwischen $\varrho$ und $\sigma$. Als nächstes Beispiel wählen wir wieder

2. $S(t) = E(t) = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t)$, berücksichtigen aber einen „schädlichen Lichtweg" von der Größe $l = \Omega t_l = 0{,}524$. Dieser bewirkt, daß $f(\vartheta)$ nun auch Sinusglieder enthält. Aus (14) folgt:

$$U_1 = \tfrac{1}{2} \cos l,$$
$$u_1 = -\tfrac{1}{2} \sin l.$$

Daher ist nach der Hauptgleichung

$$\cos\sigma \cos l - \sin\sigma \sin l = \frac{\cos l - \varrho \sin l}{1 + \varrho^2}$$

oder

$$\cos(\sigma + l) = \frac{\cos l - \varrho \sin l}{1 + \varrho^2}. \tag{21'}$$

Der Verlauf von $\varrho$ ist in Fig. 2, Kurve $b$, wiedergegeben. Im Vergleich zu $a$ fällt zweierlei auf: Erstens liegt die Asymptote $b'$ bei kleinerem $\sigma$, zweitens schneidet die Kurve die Asymptote und nähert sich ihr dann von rechts. Die Asymptote liegt dort, wo $\cos(\sigma + l) = 0$, also bei

$$\sigma = \frac{\pi}{2} - l.$$

Der „schädliche Lichtweg" rechtfertigt seine Bezeichnung, indem er den Bereich, in dem sich zu jedem $\sigma$ eindeutig ein $\varrho$ zuordnen läßt, um $l$ verkleinert. Nun kann man zwar praktisch den ganzen Bereich bis zur Asymptote nicht ausnutzen, aber auch der Bereich von $\sigma = 0$ bis zu demjenigen $\sigma$, bei welchem eine bestimmte Steilheit der Kurve erreicht ist (bis zu dem daher der Fehler $\Delta\varrho$ ein bestimmtes, noch zugelassenes, Vielfache von $\Delta\sigma$ nicht überschreitet), ist bei Kurve $b$ kleiner als bei $a$. Z. B. erreicht $a$ die Steilheit $\mathrm{d}\varrho/\mathrm{d}\sigma = 2$ bei $\sigma \approx 1{,}05$, während $b$ die gleiche Steilheit schon bei $\sigma \approx 0{,}80$ aufweist.

3. Noch deutlicher zeigt sich die Wirkung des schädlichen Lichtweges, wenn man ihn extrem groß wählt. Kurve $c$ (Fig. 2) entspricht bei

$$S(t) = E(t) = \tfrac{1}{2}(1 + \cos \Omega t)$$

einem schädlichen Lichtweg von $l = \pi/2$ (d. h. $t_l = T/4$). Die Asymptote fällt hier mit der Ordinatenachse zusammen. Zu jedem $\sigma$ gehören zwei

$\varrho$-Werte und die Steilheit der Kurve hat schon bei $\sigma \approx 0{,}4$ den Wert 2. [Die Gleichung, die die Kurve $c$ darstellt,

$$\sin \sigma = \frac{\varrho}{1+\varrho^2},$$

lautet formal genau so, wie wenn bei $l = 0$ die Funktion $f$ nur Sinusglieder enthielte, was hier einem $S(t) = \frac{1}{2}(1+\sin \Omega t)$ und einem $E(t) = \frac{1}{2}(1+\cos \Omega t)$ entspräche.]

*5. Die durch die Kerrzelle gelieferten Funktionen (Gaviolasches Fluorometer).* 1. Läßt man beide Kerrzellen $K_1$ und $K_2$ (Fig. 1) synchron arbeiten, und zwar so, daß an ihnen eine Gleichspannung $V_0$ mit einer darübergelagerten sinusförmigen Wechselspannung liegt, deren Scheitelwert ebenfalls $V_0$ ist $\left[V = V_0\left(1+\cos 2\pi \frac{t}{T}\right)\right]$, so ist, wenn die Kerrzellen genau gleich sind,

$$S(t) = E(t) = \sin^2\left[p\left(1+\cos 2\pi \frac{t}{T}\right)^2\right]. \tag{22}$$

Dies ist eine gerade, periodische Funktion mit der Periode $T$. $p$ ist ein Parameter, der von der Scheitelspannung, der Kerrkonstante und den Dimensionen der Zelle abhängt. Der Maximalwert der durchgelassenen Intensität $S(t)$ wächst mit $p$ und hat für $p = \pi/8$ den größtmöglichen Wert 1 erreicht. Macht man $p$ noch größer, so bekommt die Funktion $S(t)$, die bis dahin innerhalb einer Periode nur ein Maximum und ein Minimum hatte, weitere Maxima und Minima.

Da sich die die Fourierkoeffizienten von $S(t)$ darstellenden Integrale nicht geschlossen auswerten ließen, wurde die numerische Methode von Runge angewandt und es ergab sich für die ersten zwölf Koeffizienten der Kosinusreihe

$$\left.\begin{array}{llll} S_1 = 0{,}543, & S_4 = -0{,}047, & S_7 = 0{,}003, & S_{10} = 0{,}001, \\ S_2 = 0{,}176, & S_5 = -0{,}014, & S_8 = 0{,}000, & S_{11} = -0{,}001, \\ S_3 = -0{,}078, & S_6 = 0{,}002, & S_9 = 0{,}047, & S_{12} = -0{,}001, \end{array}\right\} \tag{23}$$

und für den Mittelwert

$$S_0 = 0{,}369. \tag{23'}$$

In der Spiegelkurve und der Gleichung (17) kommen nur die Quadrate aller dieser Koeffizienten vor, so daß die höheren Harmonischen in ihrer Wirkung stark zurücktreten. In Fig. 2 (Kurve $d$) ist $\varrho(\sigma)$ für diese Koeffizienten und einen schädlichen Lichtweg von $l = 0{,}300$ dargestellt. Der Einfluß der zweiten Harmonischen ist schon zu gering, um bei dem dort

angewandten Maßstab die Kurve noch merklich zu verändern. Es genügte daher neben der Grundschwingung nur die erste Harmonische zu berücksichtigen. Die Kurve $d$ mußte, da sie fast den gleichen Verlauf hat wie $b$, mit einem anderen Anfangspunkt bezeichnet werden, und es gilt für sie die untere Skale. Auf den Punkten der gestrichelten Geraden ist $\varrho = \sigma$. Man sieht, daß man für $\sigma < 0{,}80$ durch Gleichsetzen von $\varrho$ und $\sigma$ einen Fehler von höchstens 12% begeht (bei einem schädlichen Lichtweg von 0,300, für welchen diese Kurve konstruiert wurde). Bei $\sigma \approx 0{,}80$ ist $\Delta\varrho = 2\,\Delta\sigma$. Die Asymptote liegt nicht wie beim vorigen Beispiel bei $\sigma = \pi/2 - l$, sondern bei einem um 0,10 kleineren Wert: 1,17.

2. Um das Intensitätsverhältnis der beiden Gesichtsfelder des Wollastonprismas zu messen, ist es am einfachsten, zwischen dieses und das Auge ein Nicol zu setzen. Da die beiden Gesichtsfelder senkrecht zueinander polarisiertes Licht liefern, kann man dadurch, daß man die Schwingungsrichtung des Nicols gegen die beiden Schwingungsrichtungen des Wollastonprismas in einen bestimmten Winkel bringt, die beiden Gesichtsfelder auf gleiche Helligkeit bringen (Martenssches Polarimeter). Zu jedem Intensitätsverhältnis gehört ein bestimmter Drehwinkel. Nennt man die beiden zu vergleichenden Intensitäten $\overline{J^\times}$ und $\overline{J^\shortparallel}$ [siehe (3)] und schreibt man dem Verhältnis $\overline{J^\times}/\overline{J^\shortparallel} = 0$ den Drehwinkel Null zu, so gilt[1])

$$\frac{\overline{J^\times}}{\overline{J^\shortparallel}} = \operatorname{tg}^2 \Phi \tag{24}$$

oder (3)

$$\frac{f(\vartheta)}{S_0^2 - f(\vartheta)} = \operatorname{tg}^2 \Phi.$$

Bei Konstruktion der Spiegelkurve hat man zu beachten, daß Gleichung (3) unter der Voraussetzung gilt, daß [siehe Anmerkung nach Gleichung (9)]

$$c_2 E + c_2 (1 - E) = J^\times + J^\shortparallel$$

und daß bei Einstrahlung der Intensität 1

$$J^\times = c_2 E.$$

Während in Gleichung (8) irgendwelche Normierungskonstanten für $E$ auf beiden Seiten wegfallen würden, muß man für die Spiegelkurve (und die andere in Fig. 3 darzustellende Kurve) $E$ so normieren, daß

$$E(t) = \frac{J^\times}{J^\times + J^\shortparallel}. \tag{25}$$

[1]) Siehe F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **78**, 594, 1932.

Die Empfangsfunktion hat also zu jeder Zeit die Größe des Depolarisationsgrades. Stellt man mit Hilfe der Koeffizienten (23) und des Mittelwertes (23') die Spiegelkurve in der Form $\Phi(\sigma)$ dar, so erhält man für $l = 0{,}300$ Kurve *a* (Fig. 3). Kurve *b* (derselben Abbildung) stellt die Abhängigkeit $\Phi(\varrho)$ dar. Sie sagt natürlich nichts anderes aus als Kurve *a* (Fig. 3) mit Kurve *d* (Fig. 2) zusammen, ist aber anschaulicher, denn die Drehwinkel sind ja die unmittelbaren Meßergebnisse. Der Meßbereich erstreckt sich — wie man sieht — von 63 bis $37^1/_2{}^0$. $37^1/_2{}^0$ ist die Einstellung für $\tau = \infty$ und somit auch die, die man mit einer konstanten Lichtquelle an der Stelle *H* (Fig. 1) erhält.

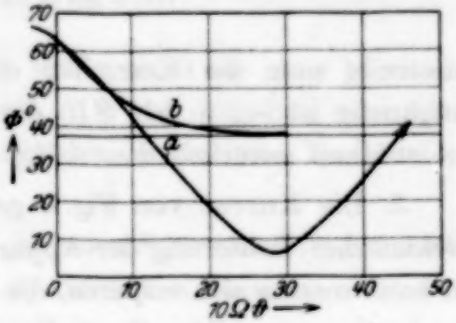


Fig. 3.

3. Es sei nur kurz erwähnt, daß man die beiden Nicols, zwischen denen die erste Kerrzelle des Gaviolaschen Fluorometers steht, auch zueinander parallel stellen kann, denn auch in dieser Anordnung liefert der Verschluß Lichtschwankungen. Die Spiegelkurve verläuft für diesen Fall allerdings wesentlich flacher, so daß diese Anordnung für Meßzwecke wenig geeignet ist. Der Zusammenhang zwischen $\varrho$ und $\sigma$ ist — wie sich leicht zeigen ließe — derselbe wie bei gekreuzten Nicols.

4. Zusammenfassend kann man den Weg einer Messung folgendermaßen beschreiben.

Kennt man Erregungs- und Empfangsfunktion nicht, so nimmt man die Spiegelkurve auf, berechnet aus ihr die Funktion *f*, (18), und bestimmt deren Fourierkoeffizienten; mit deren Hilfe läßt sich mittels (17) jedem $\varrho$ ein $\sigma$ zuordnen, das das gleiche Intensitätsverhältnis im Wollastonprisma liefert. Nun führt man die eigentliche Messung durch, d. h. man bestimmt das Intensitätsverhältnis $\overline{J^\times}/\overline{J^{||}}$, das die zu untersuchende Substanz liefert. Diesem Intensitätsverhältnis läßt sich mittels der Spiegelkurve ein $\sigma$ zuordnen und diesem $\sigma$ mittels der aus (17) gewonnenen Beziehung ein $\varrho$. Da $\varrho = \Omega\tau$, geht $\tau$ daraus hervor, wenn die Frequenz bekannt ist. Da die Spiegelkurve dieselbe Periodizität in bezug auf $\vartheta$ hat, wie die Erregungsfunktion in bezug auf *t*, läßt sich $\Omega$ aus ihr bestimmen:

Ein Maximum und ein darauffolgendes Minimum der Spiegelkurve liegen um $\vartheta_{\min} = T/2$ auseinander. Die entsprechenden zwei Spiegelstellungen haben voneinander den Abstand $c\,\vartheta_{\min}/2 = c\,T/4$ (denn der Lichtweg ist, da er hin und zurück erfolgt, gleich dem doppelten Abstand

der beiden Spiegelstellungen). Ist $\Lambda$ die Wellenlänge des Senders, der die Hochfrequenz liefert, so ist — da er nach (22) die gleiche Periode $T$ hat wie die Funktion $S(t)$ — der Abstand der beiden Spiegelstellungen, die zu einem Maximum und einem darauffolgenden Minimum gehören:

$$d = \frac{\Lambda}{4} \quad \text{und daher} \quad \Omega = \frac{\pi c}{2d}. \tag{26}$$

[Betreibt man die Kerrzellen ohne Vorspannung — was experimentell ungünstig ist —, so hat $S(t)$ die doppelte Frequenz wie der Sender, und es ist dann natürlich $d = \Lambda/8$.]

5. Die Kurven von Fig. 3 gelten unter der Voraussetzung geeigneter elektrischer Justierung der Apparatur. Ist diese Justierung durchführbar, so kann man es sich ersparen, die Fourierkoeffizienten jedesmal von neuem zu bestimmen. Es soll an dieser Stelle kurz zusammengestellt werden, welche einfachen Kriterien sich für eine den gemachten Voraussetzungen entsprechende Einstellung der Kerrzellen ergeben.

a) Der Spiegelentfernung Null kommt ein Drehwinkel zu, der $\sigma = l$ entspricht (Kurve $a$).

b) Entfernt man das erste Nicol $N_1$[1]), so hat man den Fall einer konstanten Lichtquelle. Entsprechend $\tau = \infty$ ergibt sich aus Kurve $b$:

$$\Phi = \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{S_0}{1 - S_0}} = 37^1/_2{}^0.$$

c) Legt man an die Kerrzellen nur die Gleichspannung $V_0$, so wird $\Phi = \pi/8 = 22^1/_2{}^0$[2]).

*6. Andere Meßmethoden.* Wie schon am Anfang erwähnt wurde, kann man bei jeder Fluorometermethode eine Ausstrahlungs- und eine Empfangsfunktion feststellen (was man unter der Erregungsfunktion verstehen will, ist nicht immer ganz eindeutig zu sagen). Die Bestimmung von $\tau$ kann jedoch auf die verschiedensten Arten erfolgen, je nachdem, in welcher Größenordnung die zu messende Abklingzeit liegt und welche experimentelle Anordnung man benutzt. Bei den einander ähnlichen Methoden von Gottling[3]) und von Gaviola eicht man die Apparatur mit Hilfe der Spiegelkurve. Eine Bestimmung von $\tau$ ist jedoch auch ohne Vergleich mit

[1]) Es ist experimentell nicht gleichgültig, ob man $N_1$ oder $N_2$ entfernt, da die halbdurchlässige Platte $H$ als Analysator wirken kann.

[2]) Siehe H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **54**, 487, 1929.

[3]) Ph. F. Gottling, Phys. Rev. **22**, 566, 1923.

der Lichtgeschwindigkeit möglich. Es läßt sich sehr kurz zusammenfassen, worauf alle bisher bekannten anderen Methoden beruhen:

Durch Veränderung irgendeines der Parameter $p_1, p_2 \ldots p_n$, die die Ausstrahlungsfunktion enthält, nennen wir ihn $p_x$, erhält man einen Intensitätsverlauf

$$g(p_x) = \overline{A(p_1 \ldots p_n, \tau, t) \cdot E(t)}.$$

Ist $g(p_x)$ von $\tau$ nicht unabhängig, so läßt sich $\tau$ meist aus einer gewissen Mindestzahl von Punkten $g(p_x)$ bestimmen. Ob das Ergebnis ein- oder mehrdeutig ist, hängt natürlich von der Art der verwendeten Funktionen und Parameter ab.

Ein Beispiel wird das klarer machen. Es seien $S(t)$ und $E(t)$ bekannt, und zwar wie in dem zur Kurve $b$ (Fig. 6) führenden Beispiel:

$$S(t) = E(t) = \tfrac{1}{2}(1 + \cos \Omega t).$$

Für Resonanzstrahlung erhält man nach (16)

$$g = \frac{1}{4} + \frac{1}{8} \cdot \frac{\cos l - \Omega \tau \sin l}{1 + \Omega^2 \tau^2}.$$

$g$ enthält zwei Parameter: Den schädlichen Lichtweg $l$ und die Frequenz $\Omega$. Beide sind bekannt, doch kennt man nicht den absoluten Wert von $g$. Man variiert daher einen der beiden Parameter, beispielsweise $\Omega$ und erhält so einen neuen Wert von $g$. Das Verhältnis $g_1/g_2$ ergibt eine Bestimmungsgleichung für $\tau$:

$$\frac{\frac{1}{4} + \frac{1}{8} \cdot \frac{\cos l - \Omega_1 \tau \sin l}{1 + \Omega_1^2 \tau^2}}{\frac{1}{4} + \frac{1}{8} \cdot \frac{\cos l - \Omega_2 \tau \sin l}{1 + \Omega_2^2 \tau^2}} = \frac{g_1}{g_2}.$$

Das ist eine Gleichung vierten Grades der einzigen Unbekannten $\tau$. Hat diese vier reelle Lösungen, so wird man dasselbe Verfahren wiederholen mit zwei neuen Werten des Parameters, wonach wahrscheinlich eine Entscheidung über den richtigen Wert von $\tau$ möglich sein wird. Ebensogut wie durch Variation von $\Omega$ hätte man $g$ durch Variation von $l$ ändern können. Das erste Verfahren wendet Webb[1]) in seinem Elektronenstoßfluorometer an, während Veränderung von $l$ dem Verdrehen der Scheiben des Becquerelschen Phosphoroskops entspricht. Für unser Beispiel sind

[1]) R. H. Randall, Phys. Rev. **35**, 1161, 1930; daselbst weitere Literatur.

hiermit die Möglichkeiten erschöpft, denn weitere Parameter sind nicht vorhanden. Ungezählte Möglichkeiten ergäbe jedoch die Variation der Funktionen $S(t)$ und $E(t)$ selbst, doch wäre die Auswertung etwas langwierig, da sich die gesamten Fourierkoeffizienten mit ändern würden.

Diese Arbeit entstand im Anschluß an experimentelle, auf Veranlassung von Herrn Prof. P. Pringsheim durchgeführte Untersuchungen über die Abklingzeit der Na-Resonanzstrahlung. Ich möchte auch hier nochmals Herrn Prof. Pringsheim meinen besonderen Dank ausdrücken für alles, was ich von ihm an wissenschaftlicher Anregung erhalten habe. Ebenso bin ich Herrn Prof. Schrödinger für freundlichen Rat und wertvolle Kritik an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

[Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven (Holland).]

# Zur Frage des Zusammenhanges zwischen Verfestigung und Rekristallisationsvermögen bei plastischer Deformation von Metallen.

## (Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen. IV.)

Von **W. G. Burgers** in Eindhoven (Holland).

Experimentell mitbearbeitet von **J. J. A. Ploos van Amstel.**

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1933.)

A. Eine frühere Untersuchung über die Rekristallisation von homogen deformierten Aluminiumeinkristallen[1]) hat ergeben, daß die Kerne der neuen Kristalle sich bilden in den örtlich gekrümmten Teilen der Gleitlamellen, welche entstehen zufolge der Tatsache, daß das eigentliche Gleiten nur über beschränkte Gebiete („Lockerstellen") der Gleitebenen stattfindet (vgl. Fig. 1). Die Anzahl der sich bildenden Kerne nimmt dabei in hohem Maße mit der „Stärke" dieser örtlichen Krümmungen zu, und demzufolge mit der Abgleitung entlang den Gleitebenen. — Wenn also eine gegebene „Gesamtabgleitung" sich über mehrere (einander durchkreuzende) Gleitebenen „verteilt" („doppelte oder mehrfache Gleitung"), gibt sie (vgl. Fig. 2) zu örtlichen Gitterstörungen von im Mittel schwächerer Krümmung Anlaß, als wenn die ganze Abgleitung entlang derselben Gleitebene stattgefunden hätte: deshalb kann man erwarten, daß sich bei der Rekristallisation im ersteren Fall weniger Kristalle bilden als im zweiten. Trifft diese Voraussetzung zu, dann ist bei Aluminium — wofür nach den Versuchen von Frhrn. v. Göler, R. Karnop und G. Sachs[2]) und von G. I. Taylor[3]) die Schubverfestigung bei gleichförmiger Dehnung oder Stauchung in erster Annäherung nur durch die Gesamtabgleitung bedingt wird, und nicht wesentlich beeinflußt (doch wenn überhaupt, etwas erhöht) wird durch eine „Verteilung" der Abgleitung über zwei Gleitebenen — *die Möglichkeit des Auftretens eines verschiedenen Rekristallisationsvermögens bei gleicher Schubverfestigung gegeben.* — B. Tatsächlich wiesen Rekristallisationsversuche mit gedehnten Aluminiumeinkristallen darauf hin, daß *das Rekristallisationsvermögen, gemessen durch die Zahl der sich (bei derselben Glühbehandlung) bildenden Kristallite, bei gleicher Gesamtabgleitung um so kleiner ist, je mehr Gleitebenen an der Deformation teilgenommen haben.* — C. Es wird versucht, mit Hilfe dieser Auffassung die ver-

[1]) W. G. Burgers u. P. C. Louwerse, Über den Zusammenhang zwischen Deformationsvorgang und Rekristallisationstextur bei Aluminium. ZS. f. Phys. **67**, 605, 1931; kürzer in Metallwirtsch. **11**, 251, 1932.

[2]) Frhr. v. Göler, R. Karnop u. G. Sachs, Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen. ZS. f. Phys. **41**, 103, 116, 1927.

[3]) G. I. Taylor, The Distortion of Crystals of Aluminium under Compression, Part III. Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 39, 1927.

wickelten, einander augenscheinlich teilweise widersprechenden Versuchsergebnisse verschiedener Forscher über den Zusammenhang zwischen Verfestigung und Rekristallisationsvermögen von Aluminiumeinkristallen jedenfalls im Prinzip unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen. — D. Überdies gestatten die Versuchsergebnisse eine mögliche Erklärung zu geben vom Auftreten einer bestimmten Vorzugsorientierung („*Rhombendodekaederlage*") bei durch Rekristallisation von schwach gedehntem polykristallinischem Ausgangsmaterial hergestellten Aluminiumeinkristallen.

## *A. Problemstellung. Theoretisches.*

*§ 1. Versuchsergebnisse verschiedener Forscher über den Zusammenhang zwischen Verfestigung und Rekristallisationsvermögen.* Der Zusammenhang zwischen Verfestigung und Rekristallisationsvermögen von plastisch deformierten Metallkristallen ist, soweit uns bekannt, nur in wenigen Fällen eingehend untersucht worden und scheint nicht sehr einfacher Natur zu sein. Insbesondere liegen bei Aluminium in dieser Hinsicht verwickelte Verhältnisse vor, wie aus folgendem Überblick der Rekristallisationsversuche verschiedener Forscher hervorgehen kann.

Während nach van Arkel und van Bruggen[1]) feinkörnige Aluminumprobestücke verschiedener Ausgangskorngröße bei der Rekristallisation nach Dehnung dann eine gleiche Anzahl Kristalle bilden, wenn die Dehnung so weit fortgesetzt wird, daß die Belastung pro Quadratmillimeter Querschnitt, also die Verfestigung gegen Zug, für alle Probestücke dieselbe ist, geht aus Versuchen von Czochralski[2]), Sachs[3]), Beck und Polanyi[4]) hervor, daß bei Rücktorsion oder Rückbiegung von tordierten oder gebogenen Aluminiumeinkristallen das Rekristallisationsvermögen abnimmt, obwohl die Verfestigung gegen Torsion oder Eindruck („Brinellhärte") dabei zunimmt. Im Gegensatz zum Ergebnis der erstgenannten Untersuchung[5]) laufen nach den letztgenannten Verfestigung und Rekristallisationsvermögen also *nicht* parallel.

Weitere sehr neue Versuche von van Arkel und van Bruggen[6]) mit tordierten Aluminiumprobestücken haben die Versuchsergebnisse von Czochralski und Sachs einerseits bestätigt, andererseits gezeigt, daß das Sachverhältnis noch verwickelter ist, als aus ihren Versuchen hervor-

---

[1]) A. E. van Arkel u. M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys. **42**, 795, 1927.

[2]) J. Czochralski, Proc. Int. Congr. Appl. Mec. Delft 1924; ZS. f. Metallkde. **17**, 1, 1925.

[3]) G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **18**, 209, 1926.

[4]) P. Beck u. M. Polanyi, Die Naturwissensch. **19**, 505, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 521, 1931.

[5]) Vgl. auch H. Hanemann, ZS. f. Metallkde. **18**, 16, 1926.

[6]) A. E. van Arkel u. M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys. (im Druck).

geht, indem nämlich das Rekristallisationsvermögen (gemessen durch die Zahl der sich an der Oberfläche bildenden Kristalle) von hin- und rücktordierten Aluminium-Ein- und -Vielkristallstäben im allgemeinen *bei einem bestimmten Wert der Rücktorsion ein Minimum erreicht*, um bei weiterer Rücktorsion wieder zuzunehmen. Bei der Rücktorsion nimmt, in Übereinstimmung mit den Versuchen von Sachs, zwar die Torsionsverfestigung fortwährend zu und steigt schließlich über den Wert des nur hintordierten Stäbchens, dagegen durchläuft die Verfestigung gegen Dehnung (gemessen durch die Verlängerung, welche die hin- und rücktordierten Stäbchen durch eine gleiche Kraft pro Quadratmillimeter in die Richtung der Torsionsachse erlangen) ebenfalls ein Minimum, welches, in Übereinstimmung mit dem, was man auf Grund der ursprünglichen Versuche von van Arkel und van Bruggen (siehe oben) erwarten würde, mit dem obengenannten Minimum im Rekristallisationsvermögen zusammenfällt.

*§ 2. Zusammenhang zwischen Rekristallisationsvermögen und Gitterstörungen nach M. Polanyi.* Da sowohl Verfestigung wie Rekristallisationsvermögen beide im Prinzip eine gemeinschaftliche Ursache haben, nämlich die von der vorangegangenen Deformation hervorgerufenen Gitterstörungen[1]), geht aus obenstehendem Sachverhalt hervor, daß die Art und Weise, worauf die genannten Eigenschaften von diesen Störungen bedingt werden, nicht für beide dieselbe sein kann. Ausgehend von einem derartigen Gesichtspunkt hat Polanyi[2]) das Zusammengehen von Abnahme des Rekristallisationsvermögens mit Zunahme der Verfestigung bei der Rücktorsion oder Rückbiegung zu erklären versucht. Dazu wird angenommen, daß es zwei Arten von Gitterstörungen in einem deformierten Metallkristall gibt, nämlich 1. elastisch gespannte gebogene Gleitschichten und 2. eine Unterteilung des Gitters durch innere Trennungsflächen: das Rekristallisationsvermögen wird den ersteren, die Verfestigung den zweiten zugeschrieben. Während[3]) durch Geraderichtung des Kristalls der im Inneren der Gleit-

[1]) Besser (vgl. A. Smekal, z. B. ZS. d. Ver. d. Ing. **72**, 667, 1928) eine besondere Veränderung der schon im unbeanspruchten „Realkristall" anwesenden Gitterstörungen („Lockerstellen"). Vgl. jedoch eine kürzlich erschienene Arbeit von M. Straumanis, Über das Gleiten und Verfestigen von Zinkeinkristallen (ZS. f. Krist. **83**, 29, 1932), wo Mikrophotographien von mit großer Vorsicht verformten Zinkeinkristallen keine örtlichen Gleitlamellenkrümmungen erkennen lassen; dieser Forscher schreibt mit Tammann die Verfestigung einer Änderung der Atome selbst zu. Vgl. auch W. Geiss u. J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 107, 1924; **143**, 259, 1925; ZS. f. Phys. **45**, 631, 1927.

[2]) Z. B. Die Naturwissensch. **16**, 285, 1928; vgl. auch P. Beck u. M. Polanyi, a. a. O.

[3]) M. Polanyi, l. c.

schichten angehäufte Spannungsgehalt weitgehend ausgeglichen werden kann, es jedoch unwahrscheinlich ist, daß auf diese Weise die entlang den inneren Trennungsflächen aus der Reihe gebrachten Atome wieder in den Gitterbau eingefügt werden können, würde es so verständlich sein, daß bei Rückbiegung das Rekristallisationsvermögen wohl, die Verfestigung jedoch nicht zurückgeht.

Weil jedoch aus den letzten Versuchen von van Arkel und van Bruggen[1]) hervorgeht, daß eine Zunahme der auf eine bestimmte Weise gemessenen Verfestigung (z. B. gegen Torsion) mit einer Abnahme in der auf eine andere Weise gemessenen (z. B. gegen Dehnung) gepaart gehen kann, ist es deutlich, daß die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse noch verwickelter sind, als diese Erklärungsweise erscheinen läßt.

*§ 3. Zweck der vorliegenden Untersuchung.* Die vorliegende Arbeit kann gewissermaßen als ihre Ergänzung betrachtet werden, insofern sie ebenfalls beabsichtigt, durch eine „Analyse" der bei der plastischen Deformation auftretenden Gitterstörungen (welche sich auf die Kenntnis des dabei stattgefundenen Gleitmechanismus stützt), in Zusammenhang mit der von ihnen hervorgerufenen Verfestigung und Rekristallisationsvermögen, zu untersuchen, inwiefern ein Parallelismus zwischen diesen beiden Eigenschaften erwartet werden kann.

Weil nun einerseits aus den Versuchen von v. Göler, Karnop und Sachs und Taylor[2]) der Zusammenhang zwischen Gleitmechanismus und Verfestigung bei Dehnung von Aluminiumeinkristallen bekannt ist, andererseits die bei homogener Deformation von solchen Kristallen auftretenden Gitterstörungen in eigenen Versuchen[3]) analysiert wurden, schien uns eine Untersuchung des Rekristallisationsvermögens von gleichmäßig gedehnten Kristallen dieses Metalls geeignet, um Licht auf diese Frage zu werfen.

*§ 4. Gitterstörungen, Verfestigung und Rekristallisationsvermögen in gleichförmig deformierten Aluminiumeinkristallen.* In unserer oben zitierten früheren Arbeit wurde ausführlich auseinandergesetzt, wie eine Analyse der streifenförmigen Interferenzflecken auf Laueaufnahmen von homogen verformten Aluminiumeinkristallen die von verschiedenen Forschern[4]) aus-

[1]) A. E. van Arkel u. M. G. van Bruggen, a. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.
[4]) Für Literaturangaben siehe W. G. Burgers u. P. C. Louwerse, a. a. O.; vgl. auch S. Konobejewski u. I. Mirer, ZS. f. Krist. **81**, 69, 1932. — Anmerkung bei der Korrektur. Daß bei der plastischen Verformung auch eine *Änderung der Gittersymmetrie* auftreten kann, geht aus einer vor kurzem erschienenen Arbeit

gesprochene Vermutung bestätigt, daß die Gleitebenen in diesen Kristallen örtlich gekrümmte Stellen aufweisen, und zwar (mit einer gewissen Streuung) um senkrecht zu den Gleitrichtungen in den entsprechenden Gleitebenen verlaufende Achsen.

Das Entstehen dieser Krümmungen ist plausibel, wenn man annimmt, daß zufolge örtlicher Inhomogenitätsstellen entlang den Gleitebenen das eigentliche Gleiten nur über beschränkte Gebiete dieser Ebenen stattfindet. Am Ende derartiger Gebiete [wir werden sie im folgenden einfach mit dem von Smekal eingeführten Begriff „Lockerstellen" andeuten, ohne die physikalische Auffassung näher zu präzisieren[1])] finden dann lokale Spannungskonzentrationen statt, welche notwendigerweise mit Gitterdeformationen und obengenannten lokalen Krümmungen gepaart gehen müssen (vgl. Fig. 1). Dabei kann die Stabilität des plastisch verformten Kristalls im Sinne von Dehlingers[2]) Auffassung durch das zufolge der Gitterkrümmung stattfindende „Überschnappen" der einzelnen Atome unter Bildung von „Verhakungen" prinzipiell gedeutet werden.

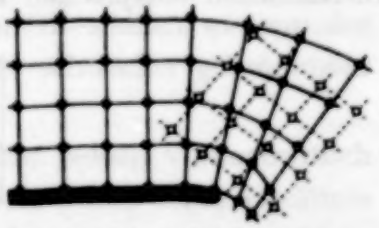


Fig. 1. Keimbildung bei der Rekristallisation in einer örtlichen Gitterkrümmung, welche sich beim Gleitprozeß „am Ende einer Lockerstelle" gebildet hat.

Während jetzt aus der Bestimmung der *Rekristallisationstextur* von homogen deformierten Aluminiumeinkristallen[3]) hervorgegangen ist, daß es, in Übereinstimmung mit der oben in § 2 erwähnten Annahme Polanyis, gerade diese lokal gekrümmten Gitterteile sind, wo sich bei Rekristallisation die neuen Kerne bilden, also das Rekristallisationsvermögen lokalisiert ist, wollen wir[4]) die Verfestigung gegen Schub ohne weitere Analyse einfach der Spannungskonzentration am Ende der schon „betätigten" Lockerstellen zuschreiben: je weiter die Gleitung fortgeschritten ist (so daß viele Lockerstellen betätigt worden sind), um so kleiner wird das Gebiet, woraus noch mehr Spannung auf die Enden dieser „beschränkten Gleitgebiete" konzentriert werden kann; demzufolge ist eine mit der Verformung zunehmende

---

von N. J. Seljakow (ZS. f. Krist. **83**, 426, 1932), „Mechanismus der Plastizität" hervor, wo dies mit Hilfe von Laueaufnahmen für Steinsalzkristalle festgestellt wurde.

[1]) Vgl. dazu W. G. Burgers u. P. C. Louwerse, a. a. O.; auch z. B. A. Smekal, Metallwirtsch. **10**, 831, 847, 1931.

[2]) U. Dehlinger, Ann. d. Phys. (5) **2**, 749, 1929; ZS. f. Metallkde. **22**, 221, 1930.

[3]) W. G. Burgers u. P. C. Louwerse, a. a. O.

[4]) Vgl. G. I. Taylor, Trans. Faraday Soc. **24**, 121, 1928.

äußere Kraft erforderlich, um örtlich durch „Konzentration" auf die für weitere Gleitung benötigte Spannung erhöht werden zu können.

Wir wollen jetzt die plausible Annahme machen, daß für Einkristalle, welche aus demselben Material unter gleichen Versuchsumständen hergestellt sind, die „Verteilung" und „Größe" der Lockerstellen entlang den Gleitebenen, statistisch betrachtet, dieselbe ist. Es ist dann zu erwarten, daß einer gleich großen Abgleitung (= Verschiebung zweier paralleler Gleitflächen im Abstand *eins*[1]) entlang einer einzigen Gleitkombination in allen diesen Kristallen eine, ebenfalls statistisch betrachtet, gleiche „Verteilung" und „Stärke" von örtlichen Krümmungen der betreffenden Gleitlamellen entsprechen wird[2]).

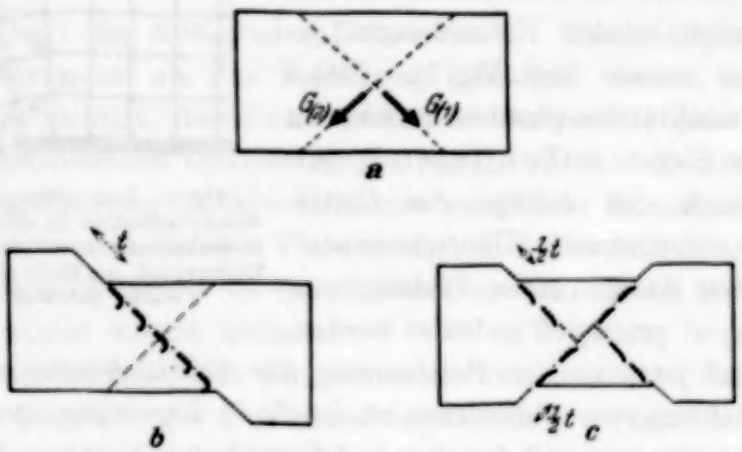



Fig. 2.
„Verteilung" der örtlichen Gitterkrümmungen bei mehrfacher Gleitung: bei gleicher Gesamtabgleitung $t$ entstehen im letzteren Falle „schwächere" Gitterkrümmungen.

Werden jedoch bei der Deformation mehrere Scharen voneinander durchkreuzenden Gleitebenen beansprucht, dann wird dieselbe Gesamtabgleitung zu einer *ganz anderen „Verteilung" von örtlichen Gitterkrümmungen* führen, weil jetzt derartige Krümmungen nach der in Fig. 2 schematisch angedeuteten Weise mit jeder beanspruchten Gleitkombination verknüpft sind. Und zwar werden diese, weil ihre Stärke entlang jeder Gleitebene allgemein mit dem Maß der Abgleitung zunimmt[3]), *bei einer derartigen Zerlegung der Gesamtabgleitung im Mittel „schwächer" gekrümmt sein, als wenn die ganze Abgleitung entlang nur einer Gleitebenenschar stattgefunden*

[1]) Vgl. Frhr. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103, 1927.
[2]) Ein eventueller Einfluß der Deformationsgeschwindigkeit wird hierbei außer Betracht gelassen: vgl. G. Sachs, Handb. d. Experimentalphys. V, S. 46.
[3]) W. G. Burgers u. P. C. Louwerse, a. a. O.

*hätte* (die *Anzahl* der „beanspruchten Lockerstellen" könnte jedoch im ersteren Falle möglicherweise größer sein als im zweiten).

Nun ist aus den schon erwähnten Untersuchungen von v. Göler, Karnop und Sachs[1]) einerseits und von Taylor[2]) andererseits bekannt, daß bei der Dehnung (oder der Stauchung) von Aluminiumeinkristallen die *Schubverfestigung entlang den Gleitebenen in erster Annäherung nur von der „Gesamtabgleitung" bedingt* wird, und nicht wesentlich beeinflußt [doch wenn überhaupt, etwas erhöht[3])] wird durch eine „Verteilung" der Abgleitung über zwei Gleitebenen.

Im Sinne der oben gegebenen „Analyse" der Gitterstörungen bedeutet dies, daß dieselbe Verfestigung sowohl von der Spannungskonzentration in einer Anzahl von relativ stärker gekrümmten Gitterteilen wie von der in einer (möglichst größeren) Anzahl von relativ schwächer gekrümmten Gitterteilen hervorgerufen werden kann.

Für das Rekristallisationsvermögen wird dies jedoch voraussichtlich *nicht* der Fall sein. Denn zwar gibt (siehe unsere schon öfters erwähnte Untersuchung) die Abgleitung entlang *jeder* Schar von parallelen Gleitebenen als Folge der von dieser hervorgerufenen Gitterkrümmungen zu einer *individuellen* Gruppe von Kristalliten bei der Rekristallisation Anlaß, gleichzeitig hat es sich jedoch gezeigt, daß diejenige Gruppe, welche mit dem am meisten beanspruchten Gleitsystem, also mit den stärksten Krümmungen korrespondiert, weitaus am dichtesten belegt ist[4]). Demzufolge möchten wir die Erwartung aussprechen, daß *bei Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen, welche bis zur selben Gesamtabgleitung gedehnt sind, das Rekristallisationsvermögen um so kleiner ist, je mehr Gleitebenen an der Deformation Anteil genommen haben. Dabei wird die Schubverfestigung in*

[1]) Es muß jedoch bemerkt werden, daß in der Untersuchung dieser Forscher die Abgleitung aus dem Dehnungsbetrag berechnet wurde unter Annahme, daß nur einfache oder (von der Erreichung der Symmetrale an) nur doppelte Gleitung entlang der Gleitkombination (eventuell den beiden Gleitkombinationen) maximaler Schubspannung stattgefunden hat: die Möglichkeit, daß auch andere (sogenannte „verbotene") Gleitkombinationen an der Deformation einen Anteil genommen haben können, wurde hierbei außer Betracht gelassen.

[2]) G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London, a. a. O.

[3]) Es liegen hierfür in beiden Untersuchungen starke Andeutungen vor (im Falle Gleitung entlang zweier Gleitebenen nach Taylor etwa 20%).

[4]) Die schnelle Zunahme der Kernzahl mit zunehmendem Deformationsgrad (in casu Dehnung) geht auch hervor aus einer Arbeit von R. Karnop u. G. Sachs, Zur Kinetik der Rekristallisation (ZS. f. Phys. **60**, 464, 1930), nach welcher bei der Rekristallisation von gedehnten Kupferstäben eine zusätzliche Dehnung von 1% die Kernzahl im untersuchten Bereich etwa zwei- bis viermal erhöht.

*allen Fällen nach den obengenannten Versuchen von Taylor u. a. annähernd gleich, oder beim kleineren Rekristallisationsvermögen sogar etwas größer sein.*

Es möge schon an dieser Stelle bemerkt werden, daß möglicherweise die Art und Weise der Glühbehandlung, wodurch die Rekristallisation zustande gebracht wird, hier einen Einfluß haben kann. Die oben ausgesprochene Erwartung wird voraussichtlich bei einer derartigen Glühbehandlung auftreten, wobei in der für die Rekristallisation erforderlichen Glühzeit *nur in den stärkst deformierten* (also gekrümmten) Gitterstellen Kernbildung stattgefunden hat, und diese Kerne schon größtenteils ausgewachsen sind, bevor auch in schwachen deformierten Gitterstellen Kerne entstanden sind.

Es wäre jedoch denkbar, daß eine *sehr schnelle Erhitzung* der deformierten Probestücke auf eine hohe Temperatur, derart, daß die Steigerung der Temperatur in einer möglichst kurzen Zeit stattfand, zu Kernbildung sowohl in stark wie in schwach deformierten Gitterstellen Anlaß gäbe: in diesem Falle würde die Möglichkeit des umgekehrten Verhaltens nicht von vornherein ausgeschlossen werden können; denn, wie schon oben angedeutet wurde, ist die „Anzahl" der „örtlichen Krümmungen" bei der Betätigung mehrerer Scharen paralleler Gleitebenen möglich größer, als wenn nur eine einzige Gleitebenenschar beansprucht wird: demzufolge würden möglicherweise bei sehr schneller Erhitzung gerade im Falle mehrfacher Abgleitung mehr Kristallite entstehen können als im letztgenannten Falle. Ob ein derartiger Einfluß der Glühbehandlung auftreten kann, wird von dem Verhältnis zwischen Keimzahl, Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit während des Rekristallisationsvorgangs abhängen und kann nicht ohne weiteres angegeben werden.

Hier kann nur bemerkt werden, daß bei unseren Versuchen, wo, wie aus folgendem hervorgehen wird, die zuerst ausgesprochene Voraussage im großen und ganzen bestätigt wird, Andeutungen vorliegen, daß eine Steigerung der Temperaturzunahmegeschwindigkeit oder des maximalen Temperaturwertes die Versuchsergebnisse im oben für möglich gehaltenen Sinne zu beeinflussen schienen.

## *B. Experimentelle Bestätigung.*

*§ 5. Einfluß von „verbotenen" Gleitungen.* Eine experimentelle Untersuchung, um festzustellen ob und inwiefern die in § 4 ausgesprochene Voraussage tatsächlich zutrifft, wird dadurch erschwert, daß bekanntlich nach den Versuchsergebnissen mehrerer Forscher „verbotene" Gleitungen wohl immer in größerem oder kleinerem Betrag am Deformationsprozeß einen Anteil nehmen[1]). Trifft dies bei verschieden orientierten Kristallen in verschiedenem Maße zu, dann werden diese, auch wenn sie im Zusammenhang mit ihrer Ausgangslage so gedehnt wurden, daß theoretisch eine „gleichartige" Gesamtabgleitung stattfinden muß, ein verschiedenes Rekristallisationsvermögen aufweisen können.

Tatsächlich erwies sich dies als in hohem Maße der Fall, wie aus einer großen Anzahl Rekristallisationsversuchen festgestellt wurde. Hierdurch

[1]) Siehe z. B. R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116, 1927; weitere Literatur bei W. G. Burgers u. P. C. Louwerse, ZS. f. Phys., a. a. O., S. 623.

können die Versuchsergebnisse einen sehr verwickelten Charakter erlangen. Denn „verbotene" Gleitungen können nicht nur, wie bei normaler doppelter Gleitung, entlang anderen, die „theoretische" Gleitebene *durchkreuzenden* Gleitebenen auftreten, sondern es wird auch mehrfache Gleitung entlang verschiedenen Richtungen *derselben* Gleitebene möglich[1]). Während jetzt die „Zerlegung" der Gesamtabgleitung auf die erstgenannte Weise nach § 4 zu einer Abnahme des Rekristallisationsvermögens führen würde, kann es von vornherein nicht ausgeschlossen werden, daß bei einer Verteilung einer bestimmten Gesamtabgleitung entlang *mehreren Gleitrichtungen einer einzigen Gleitebene* der Spannungsgehalt der örtlichen Krümmungen dieser Ebene bei diesem „Zickzack"-Gleiten gerade größer ist als beim Gleiten entlang nur einer Gleitrichtung. Folgender Umstand könnte darauf hinweisen:

In mehreren Versuchsreihen wurde beobachtet, daß diejenigen Kristalle am feinkörnigsten rekristallisierten, deren Stabachsen dicht in der Nähe der Grunddreiecksseite 110—111 lagen. Ein Beispiel hierfür liefert die in Fig. 3 und 4 reproduzierte Versuchsreihe, welche sich auf fünf Kristalle[2]), Nr. 1, 2, 3, 4, 5, bezieht, deren Ausgangslage aus Fig. 3 hervorgeht. Jeder Kristall wurde einer theoretisch einfachen Abgleitung von 0,53 unterworfen[3]), wobei die theoretischen Endlagen wiederum in Fig. 3 angegeben sind.

Fig. 4 zeigt, wie in dieser Reihe das Rekristallisationsvermögen bei Annäherung an die Grunddreiecksseite 110—111 zunimmt (für ein weiteres Beispiel siehe die in § 7 besprochene, in den Fig. 8 und 9 wiedergegebene Versuchsreihe). Gerade jedoch für derartig orientierte Kristalle ist, jedenfalls in der Ausgangslage, die Schubspannung für die mit den

[1]) Bekanntlich sind bei Aluminium die Oktaederflächen {111}-Gleitebenen die Oktaederkanten [110]-Gleitrichtungen, welche zu zwölf möglichen Gleitkombinationen Anlaß geben.

[2]) Für diese und folgende Rekristallisationsversuche standen sowohl stabförmige ($\sim 1^1/_2$ mm Durchmesser) wie plättchenförmige ($\sim 20 \times 1^1/_2$ mm² Querschnitt) Einkristalle von bedeutender Länge (etwa 30 bis 40 cm) zur Verfügung, welche auf eine der Herstellung von Pintsch-Einkristalldrähten ähnliche Weise durch Ziehen von schwach gedehntem polykristallinischem Material durch einen Ofen gemacht wurden. Diese Kristalle, welche ich Herrn Dr. van Arkel verdanke, ermöglichten es, mehrere Probestücke desselben Kristalls zu untersuchen.

[3]) Der für jeden Kristall erforderliche Dehnungsbetrag konnte, wie auch bei den später besprochenen Kristallen, mit Hilfe der von v. Göler und Sachs (a. a. O.) gegebenen Schablonen leicht bestimmt werden (er betrug für die vorliegenden Kristalle etwa 27 bis 30%).

zwei Nachbardreiecken 100—110—111 und 010—110—111 verbundenen Gleitkombinationen $(11\bar{1})/[101]$ und $(11\bar{1})/[011]$, welche die Gleitebene $(11\bar{1})$ gemeinsam haben, fast gleich und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens *beider* Gleitungen groß.

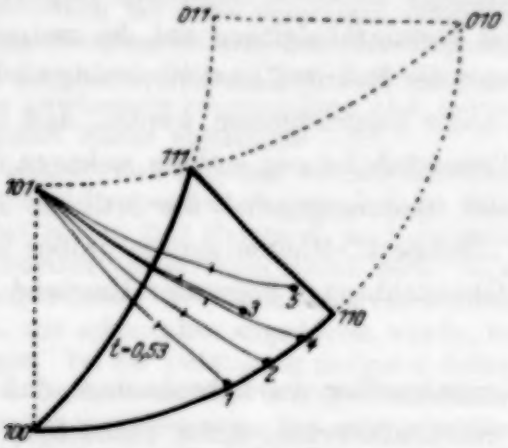



Fig. 3. „Theoretische" Lagenänderung bei einer Abgleitung von etwa 0,5.

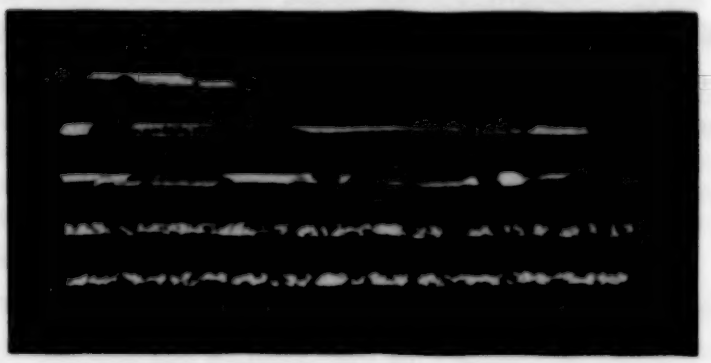



Fig. 4. Rekristallisationsbilder.

Fig. 3 und 4.
Kristalle 1 bis 5: Zunahme des Rekristallisationsvermögens bei Annäherung der Dehnungsrichtung an die Grenze [110-111] zweier Orientierungsdreiecke.

*§ 6. Vermindertes bzw. erhöhtes Rekristallisationsvermögen bei Dehnung eines Aluminiumeinkristalls parallel zu einer* [100]- *bzw.* [110]-*Richtung.* Im Zusammenhang mit obenstehendem können wir die in § 4 ausgesprochene Erwartung am besten prüfen durch einen Vergleich des Rekristallisationsvermögens für zwei Beanspruchungsrichtungen, für welche, auch falls verbotene Gleitungen an der Deformation einen Anteil nehmen, die Wahrscheinlichkeit für die Betätigung mehrerer Gleit*ebenen* im einen Falle viel günstiger ist als im anderen. Dieser Unterschied liegt unserer Meinung nach sowohl für die „theoretischen" wie für die „verbotenen" Gleitungen

bei Dehnung eines Aluminiumeinkristalls nahezu parallel zu einer [100]- bzw. einer [110]-Richtung vor, wie die folgende Erwägung zeigt:

*a) „Theoretische" Gleitungen.* Wenn sowohl bei Beanspruchung nahezu || [100] als auch || [110] sich anfänglich nur die Gleitkombination höchster Schubspannung an der Deformation beteiligt, wird für die erstgenannte Richtung, zufolge der damit verbundenen Orientierungsänderung, schon nach einer Dehnung von einigen Prozenten die Symmetrale zwischen zwei Grunddreiecken erreicht werden, wobei ein zweites Gleitsystem, welches mit einer *anderen Gleitebene* verknüpft ist, dem ersten hinsichtlich der Schubspannung gleichberechtigt wird; für die zweitgenannte Richtung würde dies jedoch erst nach einer sehr großen Dehnung (so etwa 70%) der Fall sein. Demzufolge kann schon „theoretisch" bei Dehnung nahezu || [100], im Gegensatz zu der || [110], eine Zerlegung der ganzen oder teilweisen Abgleitung über zwei Gleitebenen erwartet werden.

*b) „Verbotene" Gleitungen.* Bei Zugbeanspruchung nahezu parallel zu der [100]-Richtung ist die Schubspannung entlang acht der zwölf überhaupt möglichen Gleitkombinationen groß (etwa 0,41 mal die angelegte Zugspannung) und nur für vier Gleitkombinationen klein; dabei sind die acht erstgenannten Gleitkombinationen über *vier* Gleitebenen, nämlich (vgl. z. B. Fig. 12) vier in einer Kubusachse zusammenstoßende Oktaederebenen, verteilt.

Bei Zug nahezu in der [110]-Richtung dagegen ist die Schubspannung umgekehrt nur für vier Gleitkombinationen groß (ebenfalls etwa 0,41 mal die Zugspannung) und für die acht übrigen klein, wobei überdies die erstgenannten Gleitkombinationen nur mit *zwei* Gleitebenen (nämlich zwei in einer Oktaederkante zusammenstoßende Oktaederebenen; vgl. Fig. 12) verknüpft sind. Es ist also, auch falls verbotene Gleitungen an der Deformation einen Anteil nehmen, bei Dehnung parallel zu [110] die Wahrscheinlichkeit[1]) für die Betätigung weniger Gleitebenen viel günstiger als bei Dehnung parallel zu [100]. Bei gleicher Gesamtabgleitung können also wohl jedenfalls im ersteren Falle im Mittel stärkere Gitterverzerrungen

[1]) Man könnte vielleicht als *Maß für die Wahrscheinlichkeit* der Teilnahme mehrerer Gleitungen den Mittelwert der Schubspannungen (als Bruchteil der Zugspannung) für die zwölf überhaupt möglichen Gleitkombinationen betrachten. Dieser Mittelwert (vgl. W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. techn. Phys. **12**, 71, 1931) ist für die [100]-, [111]-, [110]-Richtungen bzw. 0,27-, 0,14- und 0,14mal die Zugspannung, und für eine mittlere Richtung etwa 0,2mal die Zugspannung: also würde hiernach gerade für die [100]-Richtung die Wahrscheinlichkeit des Auftretens vieler Gleitkombinationen maximal sein, was, wie gesagt, im Zusammenhang mit der bezüglich der vier Oktaeder*ebenen* symmetrischen Lage dieser Richtung das extrem niedrige Rekristallisationsvermögen erklären kann.

und also größeres Rekristallisationsvermögen als im zweiten Falle erwartet werden.

Ein diesbezüglicher Versuch, welcher eigentlich eine Wiederholung eines schon früher ausgeführten war[1]), bestätigte diese Erwartung. Dazu wurden aus einem plättchenförmigen Aluminiumeinkristall, wovon die Oberfläche nahezu parallel einer Würfelfläche verlief (vgl. § 11), zwei Streifen von einigen Zentimetern Länge und einigen Millimetern Breite elektrolytisch ausgeätzt (um Deformationen zuvorzukommen) derart, daß die Längsrichtung in dem einen so gut wie möglich parallel einer [100]-, in dem anderen parallel einer [110]-Richtung verlief[2]). Beide Streifen wurden dann 10% gedehnt[3]).

Aus Drehaufnahmen von bis zur Stäbchenform abgeätzten Teilstücken konnte für beide Anfangs- und Endorientierung der Zugrichtung festgelegt werden: diese sind, zusammen mit den bei theoretisch einfacher (eventuell doppelter) Gleitung zu erwartenden Endlagen in Fig. 5 angegeben. Aus der Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Lagen geht hervor, daß in beiden Kristallstreifen mehrfache Gleitung stattgefunden hat.

Obgleich es aus der bloßen Kenntnis von Anfangs- und Endlage eines gedehnten Kristalls nicht ohne weiteres möglich ist anzugeben, welche der *zwölf* überhaupt möglichen Gleitkombinationen (und in welchem Grade) bei der Deformation eine Rolle gespielt haben[4]), könnte doch folgende Berechnung dafür sprechen, daß beim Streifen $\parallel [100]$ *mehr* Gleitebenen beansprucht sind als beim Streifen parallel [110]. Für den letztgenannten Streifen würde nämlich die Aufeinanderfolge von zwei Gleitungen, *beide entlang der Ebene* $(11\bar{1})$, jedoch erst entlang der Gleitrichtung [101], danach entlang [011], wobei die Kristallachse sich entlang dem in Fig. 5 dick ausgezogenen Weg bewegt hätte, etwa 8% der Gesamtdehnung be-

[1]) Siehe Metallwirtsch., a. a. O.

[2]) Es wurden zur Kontrolle mehrere solche Streifenpaare hergestellt und untersucht, *welche alle im wesentlichen dasselbe Resultat ergaben.*

[3]) Eine Dehnung von 10% stimmt (siehe v. Göler und Sachs, a. a. O.) für die [110]-Richtung mit einer „theoretisch einfachen Abgleitung" vom Betrage 0,22, für die [100]-Richtung mit einer praktisch gleich großen „theoretisch doppelten Abgleitung" überein, so daß für diese beiden Orientierungen die Bedingung „gleich große Abgleitung" durch die Anwendung gleicher Dehnungsbeträge genügend erfüllt ist.

[4]) Dein bei gegebener Dehnung und gegebener Orientierungsänderung der Stabachse während der Dehnung werden doch verschiedene Kombinationen von Gleitsystemen zum Ziel führen können, insbesondere auch, weil es scheint, daß die Gleitung sich unter Umständen nicht gleichmäßig über den ganzen Stab erstreckt (in einigen Fällen zeigten die gedehnten Kristalle schwache Wölbungen; siehe auch bei M. Masima u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **51**, 321, 1928).

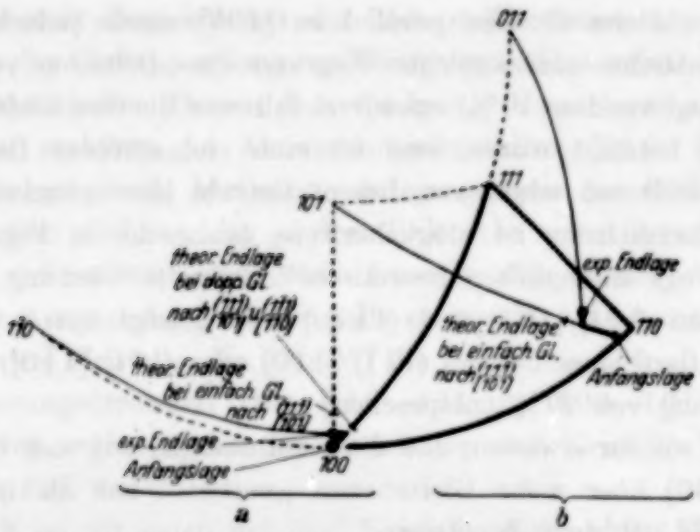
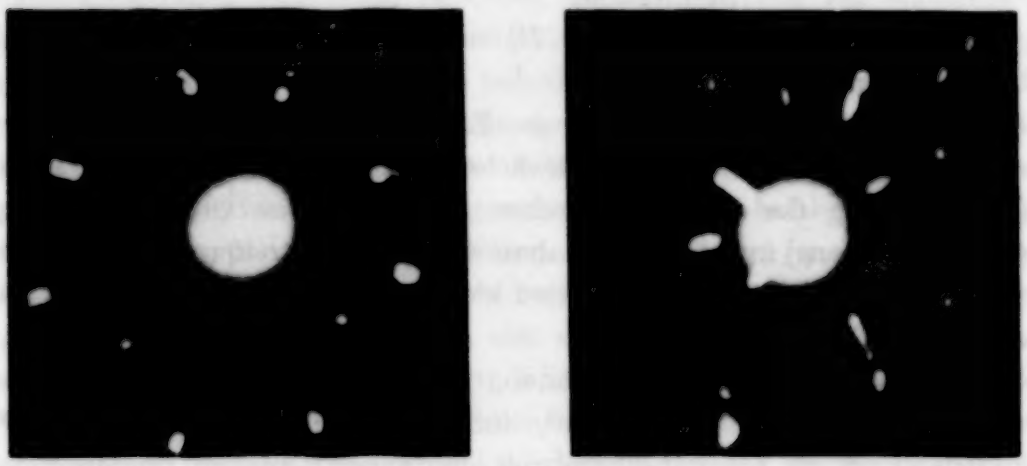
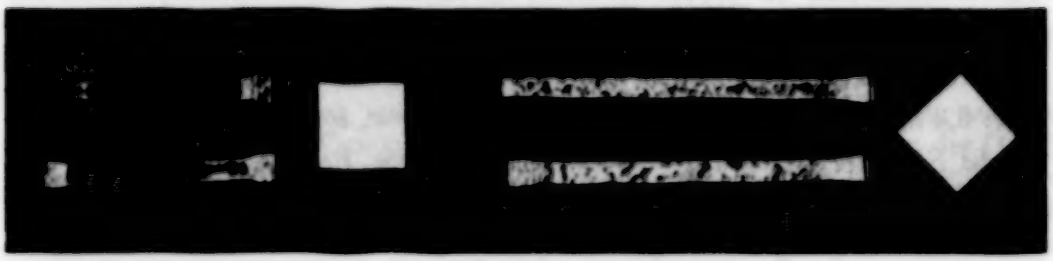



Fig. 5. Theoretisch zu erwartende und experimentell gefundene Lagenänderung zufolge 10 % Dehnung (einer Abgleitung von etwa 0,2 entsprechend).



a b

Fig. 6. Lauenaufnahmen der gedehnten Kristalle vor der Rekristallisation.



a b

Fig. 7. Rekristallisationsbilder [1].

Fig. 5, 6 und 7.
Unterschied im Rekristallisationsvermögen bei Dehnung eines Aluminiumeinkristalles
a) nahezu parallel einer [100]-Richtung, b) nahezu parallel einer [110]-Richtung.

[1]) Es sind in dieser Figur auch zwei andere, auf ähnliche Weise behandelte Kristalle wiedergegeben.

anspruchen. Beim Streifen parallel zu [100] würde jedoch der kleine von der Stabachse zurückgelegte Weg nur eine Dehnung von etwa 4% (statt der angewandten 10%) erfordern, falls *nur* die eine Gleitkombination $(11\bar{1})/[101]$ betätigt wurde, und ist eine viel stärkere Beanspruchung anderer Gleitebenen schon aus diesem Grunde hier erforderlich gewesen [am wahrscheinlichsten ist möglicherweise (siehe der in Fig. 5 dick ausgezogene Weg) anfänglich „theoretische" doppelte Gleitung entlang den Gleitsystemen $(11\bar{1})/[101]$ und $(1\bar{1}1)/[110]$, gefolgt von z. B. einfacher Gleitung entlang dem System $(11\bar{1})/[1\bar{1}0]$ oder $(111)/[1\bar{1}0]$; diese würde einer Dehnung von 10% entsprechen].

Halten wir für erwiesen, daß die Gesamtabgleitung sich beim Streifen parallel [100] über mehr Gleitebenen „verteilt" hat als beim Streifen parallel zu [110], dann bestätigen

a) die in Fig. 6 reproduzierten Laueaufnahmen der gedehnten Streifen *vor* der Rekristallisation,

b) das Aussehen der in Fig. 7[1]) wiedergegebenen Streifen *nach* der Rekristallisation,

die oben und in § 4 ausgesprochene Erwartung, nach welcher eine derartige Zerlegung zu im Mittel schwächer gekrümmten Gitterverzerrungen [die Streifung der Interferenzflecken ist bei *gleicher* Gesamtabgleitung (in casu Dehnung) in der Laueaufnahme des „[100]"-Streifens viel schwächer als in der des „[110]"-Streifens] und kleinerem Rekristallisationsvermögen Anlaß gibt.

Nun waren die für die Dehnung erforderlichen Zugspannungen für den „[100]-Streifen" 7,8 kg/mm², für den [110]-Streifen 6,9 kg/mm², woraus sich[2]) im Zusammenhang mit den experimentellen Endlagen der Zugrichtungen (Fig. 5) für die maximale Schubspannung entlang einer Gleitkombination die Werte 3,3 bzw. 3,1 kg/mm² ergeben, also, wie es bei gleicher Gesamtabgleitung zu erwarten ist, fast gleich große Werte (für das zweite in Fig. 7 reproduzierte Streifenpaar waren diese Zahlen 3,3 kg/mm² bzw. 3,4 kg/mm²). *Es liegt hier also ein Fall vor, wo, jedenfalls annähernd, gleiche Schubverfestigung mit stark verschiedenem Rekristallisationsvermögen gepaart geht* (beim besprochenen Streifenpaar ist letzteres sogar *für den am meisten verfestigten Streifen am geringsten*[3]).

[1]) Es sind hier zwei auf ähnliche Weise behandelte Streifenpaare wiedergegeben.

[2]) Vgl. die Schablone 4 (Fig. 6) bei v. Göler und Sachs, a. a. O.

[3]) In verschiedenen Fällen wurde gerade für den ∥ [100] gedehnten Streifen eine etwas größere Schubverfestigung gefunden als für den ∥ [110] gedehnten Streifen. Dies ist nach Taylors Versuchsergebnissen (siehe § 4) zu erwarten.

*§ 7. Relatives Zurückbleiben des Rekristallisationsvermögens bei eintretender doppelter Gleitung entlang zwei Gleitebenen.* Eine zweite Bestätigung der in § 4 entwickelten Theorie liefert folgende Versuchsreihe.

Von fünf stabförmigen Aluminiumeinkristallen, Nr. 6, 7, 8, 9, 10, deren röntgenographisch bestimmte Ausgangslagen der Stabachsen aus Fig. 8 ersichtlich sind, wurden je drei Teilstücke einer Gesamtabgleitung von bzw. 0,4, 0,6 und 0,8 unterworfen. Diese Beträge wurden in Zusammenhang mit der Ausgangslage der Kristalle so gewählt, daß bei den höchsten Werten für zwei Kristalle, Nr. 6 und 7, die Grenzlinie 100—111 zwischen den Orientierungsdreiecken 100—110—111 und 100—101—111 überschritten wurde, während dies für die übrigen drei Kristalle Nr. 8, 9 und 10 nicht der Fall war[1]).

In Fig. 8 ist für jeden der fünf Kristalle durch einen kleinen Querstrich angegeben, wie die Lage der Stabachse nach den genannten Abgleitungsbeträgen sein muß, falls nur die mit dem Orientierungsdreieck 100—110—111 verknüpfte Gleitkombination höchster Schubspannung $(11\bar{1})/[101]$ an der Verformung teilnähme. Hieraus geht hervor, daß „theoretisch" bei den Kristallen Nr. 8, 9 und 10 allein diese eine Gleitkombination betätigt wurde, während bei den Kristallen Nr. 6 und 7 dies nur für die Abgleitung 0,4 der Fall gewesen ist, dagegen bei den Abgleitungen 0,6 und 0,8 „doppelte Gleitung" entlang diesem und dem jenseits der Grenzlinie 100—111 mechanisch bevorzugten Gleitsystem $(1\bar{1}1)/[110]$ eingetreten ist. Nach § 4 kann man also erwarten, daß bei Rekristallisation unter gleichen Versuchsumständen (alle Stäbchen wurden in der Mitte eines Ofens gleichzeitig einer 15 Minuten langen Glühung bei 600° C unterworfen) alle fünf Kristalle für die Abgleitung 0,4 das gleiche Rekristallisationsbild (gemessen durch die Zahl der sich bildenden Kristallite) aufweisen werden, jedoch für die Abgleitungen 0,6 und 0,8 *die Kristalle Nr. 6 und 7 zufolge der Zerlegung der Gesamtabgleitung über zwei Gleitebenen ein*

---

falls mehrfache Gleitung entlang verschiedenen Gleitebenen auftritt; auch in Karnop und Sachs' Versuchen (a. a. O.) wurde für die Kristalle in der [100]-Lage ebenso wie für die in der [111]-Lage, für welch beide Beanspruchungsrichtungen doppelte Gleitung entlang zwei Gleitebenen erwartet werden muß, ein verhältnismäßig hoher Wert für die Schubspannung bei gegebener Abgleitung gefunden.

[1]) Die erforderlichen Dehnungsbeträge wurden wie zuvor mit Hilfe der von v. Göler und Sachs (a. a. O.) gegebenen Schablonen bestimmt (sie betrugen etwa 20 bzw. 30 und 40%), wobei es überdies möglich war, „theoretisch" anzugeben, von welchem Dehnungsgrad ab die Symmetrale eventuell erreicht war und welcher Teil der Gesamtabgleitung entlang zwei einander durchkreuzenden Gleitebenen verlief.

*geringeres Rekristallisationsvermögen besitzen*, also grobkörniger rekristallisieren als die Kristalle Nr. 8, 9 und 10.

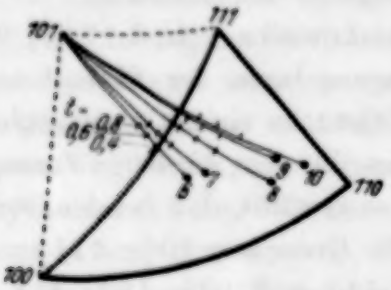



Fig. 8.
Theoretische Lagenänderung für Abgleitungsbeträge 0,4; 0,6 und 0,8.

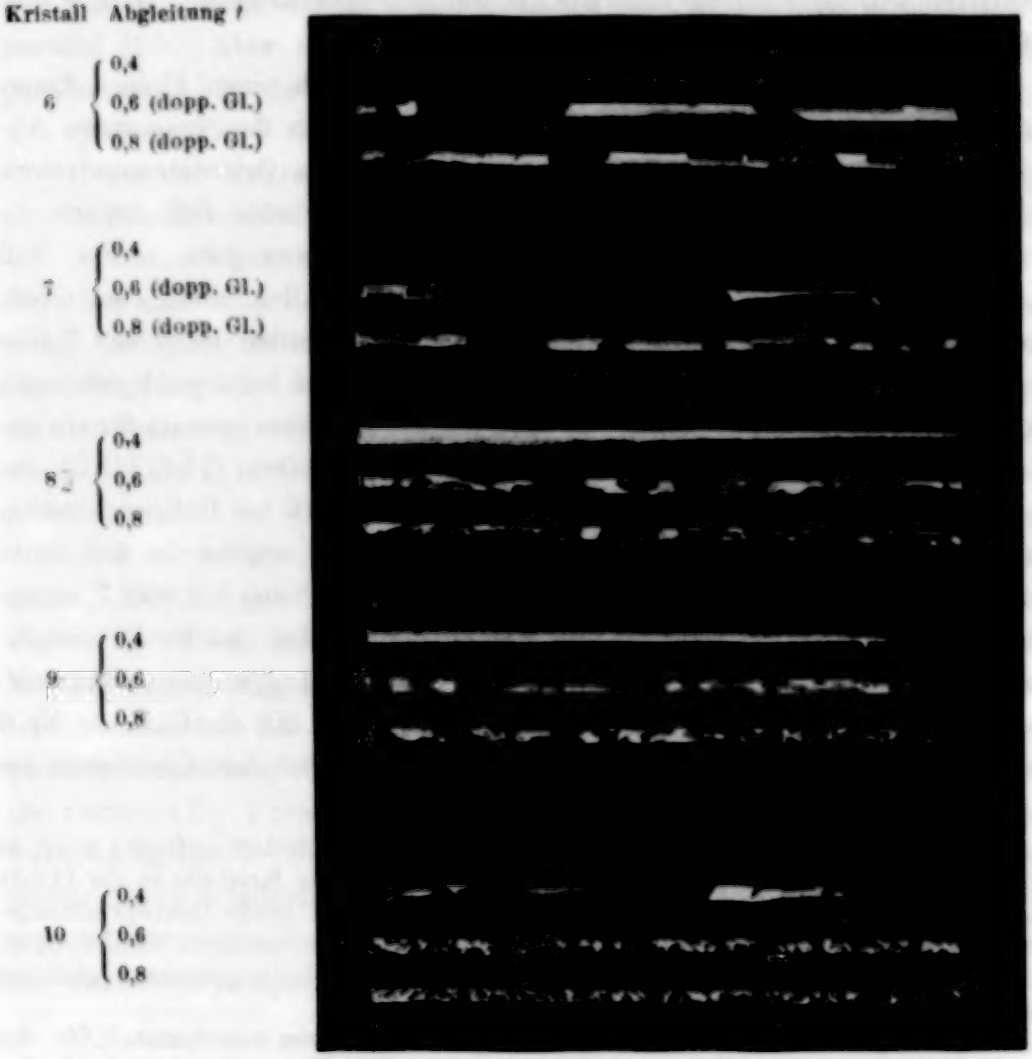



Fig. 9. Rekristallisationsbilder.

Fig. 8 und 9.
Kristalle 6 bis 10: Relatives Zurückbleiben des Rekristallisationsvermögens bei eintretender doppelter Gleitung entlang zweier Gleitebenen.

Eine Betrachtung der rekristallisierten Stäbchen in Fig. 9 zeigt, daß diese Erwartung insbesondere für die Kristalle Nr. 6, 7, 8, 9 im großen und ganzen tatsächlich zutrifft: während bei einer Abgleitung 0,4 die Stäbchen untereinander gleich sind, insofern, daß in keinem dieser vier Kristalle überhaupt Kristallitbildung stattgefunden hat, weichen für die Abgleitungen 0,6 und 0,8 die Kristalle Nr. 6 und 7 im oben erwarteten Sinne von Nr. 8 und 9 ab. [Kristall Nr. 10 kristallisiert deutlich viel feinkörniger als alle übrigen: das ist, nach dem in § 5 beim „Einfluß der verbotenen Gleitungen" Auseinandergesetzten, dem zuzuschreiben, daß für diesen nahe an der Grenze 110—111 gelegenen Kristall die Wahrscheinlichkeit groß gewesen ist für eine Teilnahme an der Verformung der mit dem im Nachbardreieck 010—110—111 mechanisch bevorzugten Gleitsystem, welches mit dem „theoretischen" die Gleitebene gemeinsam hat.]

Aus der für die Dehnung der verschiedenen Kristalle erforderlichen Zugspannung ergab sich, daß, wiederum in Übereinstimmung mit dem, was man auf Grund der Versuche von Karnop und Sachs (a. a. O.) erwarten würde, die Schubverfestigungen für jeden der drei gewählten Abgleitungsbeträge für die fünf Kristalle innerhalb etwa 10% gleich waren. Es liegt also auch hier bei annähernd gleicher Schubverfestigung ein Unterschied im Rekristallisationsvermögen vor, welcher nach dem in § 4 Auseinandergesetzten auf einen Unterschied in „maximaler Stärke" der örtlichen Lamellenkrümmungen im deformierten Kristall zurückgeführt werden kann.

*Das Rekristallisationsvermögen ist also eine Eigenschaft, woran sich, wohl im Gegensatz zu der Schubverfestigung, das Einsetzen einer zweiten Gleitung erkennen läßt*[1]).

### *C. Rekristallisationsvermögen und Verfestigung.*

*§ 8. Dehnungsversuche.* Das Resultat der in dieser Arbeit beschriebenen Rekristallisationsversuche mit gleichförmig gedehnten Aluminiumeinkristallen kann wie folgt zusammengefaßt werden:

*Bei gleicher Gesamtabgleitung, also annähernd gleicher Schubverfestigung, hängt das Rekristallisationsvermögen von der „Verteilung" der Abgleitung über die verschiedenen Gleitsysteme ab: es ist am geringsten für denjenigen Kristall, bei dem die Zahl der bei der Verformung betätigten Gleitebenen am größten ist. Größere Verfestigung kann mit geringerem Rekristallisationsvermögen gepaart gehen, und umgekehrt.*

[1]) Andere Eigenschaften, wofür dies der Fall ist, sind nach Untersuchungen an Messingkristallen von M. Masima und G. Sachs (ZS. f. Phys. **51**, 321, 1928; **54**, 666, 1929; **56**, 394, 1929) die elektrische Leitfähigkeit, die Dichte und die Wärmeentwicklung.

Betrachten wir jetzt, ausgehend von diesem Gesichtspunkt, die Versuchsergebnisse der in § 1 erwähnten Untersuchungen bezüglich des Zusammenhangs zwischen Rekristallisationsvermögen und Verfestigung.

Es muß hierbei bemerkt werden, daß die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, wonach das Rekristallisationsvermögen von verformten Einkristallen an erster Stelle durch die „Stärke" der örtlichen Krümmungen der Gleitlamellen, und also durch die Abgleitung entlang dieser Lamellen bedingt wird, und diese letztere unmittelbar mit der Schubverfestigung verknüpft ist, einen unzweideutigen Vergleich zwischen Rekristallisationsvermögen und „Verfestigung" nur zulassen, wenn die technologisch gemessene Größe [wie z. B. Verfestigung gegen Zug, Torsion oder Eindruck (Brinellhärte)] auf die damit korrespondierende Schubverfestigung umgerechnet werden kann, genau so wie dies auch, insbesondere nach den grundlegenden Versuchen von E. Schmid[1]), für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen Verfestigung und Deformationsvorgang selbst nötig ist.

Denn ohne diese Umrechnung ist es im Prinzip nicht erlaubt, für bezüglich der Beanspruchungsrichtung verschieden orientierte Kristalle, auch im Zusammenhang mit ihrer sich während der Verformung ändernden Lage, aus einer größeren derartigen „technologischen" Verfestigung bei einem der Probestücke zu schließen, daß dies auch eine größere Schubverfestigung erlangt hat. Insbesondere gilt dies für ein Metall mit nur einer einzigen ausgesprochenen Gleitebene, wie Zink, wo zufolge der in diesem Fall von 0 bis 90° möglichen Variation in der Lage der Gleitebene bezüglich der Beanspruchungsrichtung ein Kristall mit einer z. B. größeren Dehnungsverfestigung, gemessen durch die für weitere Dehnung erforderliche Kraft, die kleinere Schubverfestigung haben kann[2]).

Nun ist eine Berechnung der Schubspannung (eventuell eines mittleren Wertes) bei gegebener auswendiger Beanspruchungsweise nur in einfachen Fällen, wie sie bei gleichförmiger Dehnung oder Stauchung vorliegen, unzweideutig möglich, bei komplizierteren Prozessen könnte sie gar nicht oder nur mit speziellen Annahmen angenähert ausgeführt werden[3]).

Zufolge der Tatsache jedoch, daß bei Aluminium, im Zusammenhang mit seiner kubischen Symmetrie, die Schubspannung entlang der mechanisch bevorzugten Gleitkombination nur relativ wenig mit der Richtung der äußerlich angelegten Spannung variieren kann[4]), wird im allgemeinen erwartet werden

---

[1]) Siehe z. B. ZS. f. Phys. **40**, 54, 1926.

[2]) Vielleicht wird bei Zink das Rekristallisationsvermögen nicht von der Abgleitung wie bei Aluminium bestimmt, denn es scheint nicht sicher (siehe Fußnote 1 auf S. 45), daß bei diesem Metall die Schubverfestigung vom Entstehen von örtlichen Krümmungen der Gleitlamellen herrührt. Ein eigener alleinstehender Versuch mit zwei *Zinn*-Einkristallen verschiedener Ausgangsorientierung schien wohl darauf hinzuweisen, daß hierbei (bei gleichen Verformungs- und Glühbehandlungsumständen) gleiches Rekristallisationsvermögen bei gleicher Abgleitung auftrat.

[3]) Siehe z. B. R. Karnop u. G. Sachs, Das Fließen von Metallkristallen bei Torsion, ZS. f. Phys. **53**, 605, 1929; H. J. Gongh, S. J. Wright u. D. Hanson, Some further experiments on the behaviour of single crystals of aluminium under reversed torsional stresses. J. Inst. of Metals **36**, 173, 1926

[4]) Vgl. z. B. Frhr. v. Göler u. G. Sachs, a. a. O., Fig. 6; H. J. Gough, S. J. Wright u. D. Hanson, a. a. O.

können, daß eine Zunahme der für irgendwelche Deformationsart erforderlichen Kraft auch auf eine Zunahme der (mittleren) Schubverfestigung hinweist.

Daß (van Arkel und van Bruggen, a. a. O.) *das Rekristallisationsvermögen bei Dehnung von polykristallinischem Material verschiedener Korngröße nur von der Verfestigung in der Dehnungsrichtung bedingt wird*, im Gegensatz zu dem Verhalten bei Einkristallen, ist nicht verwunderlich. Denn, wenn wir für einen Augenblick absehen vom Einfluß der Korngrenzen, wird in diesem Falle zwar eine gleiche *intra*-kristallinische Schubverfestigung in den verschiedenen Kristalliten des Haufwerkes ein von Kristall zu Kristall nach der in dieser Arbeit ausgesprochenen Regel verschiedenes Rekristallisationsvermögen hervorrufen, zufolge der Anwesenheit von Kristallen verschiedener Orientierung werden sich diese Unterschiede im Mittel jedoch ausgleichen.

Zu der intra-kristallinischen Verfestigung kommen noch die zufolge der Behinderung des Gleitmechanismus der individuellen Kristallite an den Korngrenzen auftretenden Gitterstörungen [welche überdies Biegungen der Kristallite *als Ganzer* zur Folge haben[1])], welche bekanntlich ebenfalls zu Kornbildung bei der Rekristallisation Anlaß geben können. Es ist also demzufolge wohl selbstverständlich, daß Probestücke mit ziemlich verschiedener Ausgangskorngröße bei gleicher Gesamtverfestigung (= „intra"-, + „inter"-kristallinischer Verfestigung) ein gleiches Rekristallisationsvermögen aufweisen.

*§ 9. Torsions- und Biegungsversuche.* Verwickeltere Verhältnisse liegen jedoch vor bei den Versuchen über tordierte Stäbe, wo einerseits der angewandte Deformationsvorgang so viel verwickelter ist als bei Dehnung, andererseits die in einer Richtung gemessene Verfestigung (die für weitere Torsion in der ursprünglichen Richtung erforderliche Kraft) mit der in einer anderen Richtung gemessenen (der für Rücktorsion erforderlichen) verglichen wird. Hier möge folgende Betrachtung das gefundene Verhalten jedenfalls im Prinzip verständlich machen.

Bei der Hintorsion werden in dem Einkristallstab oder den individuellen Kristalliten eines polykristallinischen Stabes örtliche Krümmungen entstehen entlang bestimmten Gleitebenen (beim polykristallinischen Stab auch an den Korngrenzen), welche einerseits die Verfestigung, andererseits das Rekristallisationsvermögen hervorrufen. Werden bei der Rücktorsion dieselben Gleitebenen jedoch in entgegengesetzter Richtung beansprucht, so werden hierbei einerseits die ursprünglichen Gleitkrümmungen,

[1]) Siehe F. Wever u. W. E. Schmid, Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **11**, 109, 1929; W. E. Schmid, ZS. f. techn. Phys. **12**, 552, 1931.

deren Krümmungssinn der bei der Hindeformation geltenden Gleitbewegung entspricht, abnehmen, andererseits neue Krümmungen entstehen, welcher Sinn dem der ursprünglichen Krümmungen im großen und ganzen wahrscheinlich entgegengesetzt verlaufen wird. Während jetzt, wohl zufolge einer elastischen Nachwirkung[1]), in den ersten Stadien der Rücktorsion nur eine relativ kleine Kraft notwendig ist, steigt diese zufolge der „neuen" örtlichen Krümmungen schnell an, um nach einem bestimmten, bei einem Einkristallstab wahrscheinlich von der speziellen Lage des Kristallgitters abhängigen Drehungsgrad den Wert des nur in einer Richtung tordierten Stabes erreichen oder sogar überschreiten zu können. *Dabei wird diese Verfestigung nach Hin- und Rücktorsion im Zusammenhang mit obenstehendem herrühren von Gitterstörungen, welche, schematisch gesprochen, in Anzahl möglich mehr, aber in „maximaler Stärke" schwächer sind als die, welche im nur-hintordierten Kristall auftreten*: also kann nach unseren Versuchen das Rekristallisationsvermögen bei gleicher Verfestigung im letzteren Falle doch größer sein als im ersteren. Bei fortgesetzter Rücktorsion werden jetzt die „Krümmungen" der neu-betätigten Gleitlamellen immer stärker werden und Verfestigung und Rekristallisationsvermögen beide zunehmen können. Es ist deutlich, daß der „Gang" dieses Versuchs von der Lage des Kristalls bezüglich der Deformationsrichtung(en) abhängig ist und zwischen starken Grenzen variieren kann. So ist es a priori denkbar, daß es Kristalle gibt (van Arkel und van Bruggen, a. a. O.), für welche nach Torsion und vollständiger Rücktorsion Verfestigung und Rekristallisationsvermögen *beide größer* sind als bei alleiniger Torsion in nur eine Richtung.

Daß die parallel zur Torsionsachse gemessene *Verfestigung gegen Dehnung* nach van Arkel und van Bruggens Versuchen mit dem Rekristallisationsvermögen parallel verläuft, wird verständlich, wenn man annimmt, daß bei dieser Beanspruchungsrichtung die Schubspannung maximal ist für eine Gleitebenenschar, welche die bei der Torsion beanspruchte *durchkreuzt*. Die „Blockierung" dieser Gleitebenenschar zufolge der „inneren Trennungsflächen"[2]) entlang den gebogenen Gleitschichten der „Torsionsgleitebene(n)" wird voraussichtlich am geringsten sein bei derjenigen Rücktorsion, bei der die mittlere Größe dieser örtlichen Krümmungen am kleinsten, also das Rekristallisationsvermögen am geringsten ist.

Es ist uns wahrscheinlich, daß bei dem Biegungsversuch von Beck und Polanyi analoge Verhältnisse vorliegen. In Übereinstimmung

[1]) Siehe A. E. van Arkel u. M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys. (im Druck).
[2]) Siehe M. Polanyi, a. a. O.

mit der von diesen Forschern gegebenen Erklärung schreiben auch wir die Abnahme des Rekristallisationsvermögens beim Rückbiegen einer teilweisen Glättung der stärksten Krümmungen der Gleitschichten zu, wobei wir für die damit gepaart gehende *Zunahme* der Verfestigung das Auftreten von neuen örtlichen Gitterstörungen (sei es von geringerer Krümmungsstärke als die ursprünglich vorhandenen) verantwortlich machen möchten.

*D. Mögliche Erklärung des Auftretens einer bestimmten Vorzugsorientierung („Rhombendodekaederlage") in der Lage von großen, durch Rekristallisation hergestellten Aluminiumeinkristallen.*

*§ 10.* Das in der vorliegenden Arbeit (§ 6) festgestellte große Rekristallisationsvermögen von ungefähr parallel zur [110]-Richtung gedehnten Aluminiumeinkristallen, welches darauf zurückgeführt wurde, daß bei Dehnung in dieser Richtung die Aussicht am größten war, daß nur *eine* Gleitebene beansprucht wurde, kann möglicherweise eine Erklärung geben für die von mehreren Forschern[1]) beobachtete Tatsache, daß große Kristalle von reinem Aluminium, die durch Rekristallisation von schwach gedehntem, polykristallinischem Ausgangsmaterial hergestellt sind, ausgesprochen eine Lage bevorzugen, worin eine [110]-Richtung nahezu parallel zur ursprünglichen Dehnungsrichtung verläuft („Rhombendodekaederlage": Fig. 10 kann dies für die in Fußnote 2 auf S. 51 erwähnten großen plattenförmigen Kristalle aufs neue bestätigen).

Nimmt man nämlich an, daß in den vielen Kristalliten im Haufwerk im großen und ganzen dieselben Gleitkombinationen betätigt werden, welche in jedem dieser Kristallite bei freier Dehnung beansprucht würden[2]), dann wird, im Zusammenhang mit obenstehendem, ein nahezu parallel zu [110] gelagerter Kristallit das größte Rekristallisationsvermögen erlangen. Weil weiter die ganze für die Herstellung solcher großen Kristalle erforderliche Dehnung nur gering ist (etwa 1%), wird die Abgleitung ebenfalls nur gering sein, und werden demzufolge die örtlichen Krümmungen sogar entlang der einzigen, jedenfalls hauptsächlich in diesem Kristallit

[1]) C. F. Elam, Phil. Mag. (6) **50**, 517, 1925; E. Schiebold u. G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34, 1926; J. Weerts, ZS. f. techn. Phys. **9**, 126, 1928; G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **59**, 497, 1929. — Merkwürdigerweise tritt *bei weniger reinem Aluminium* oder bei Legierungskristallen mit etwa 5% Kupfer entweder eine regellose Verteilung oder eine Bevorzugung der [100]- und [111]-Lagen zusammen mit einem fast vollständigen *Fehlen* der [110]-Lage auf: vgl. G. Sachs u. J. Weerts, a. a. O.; R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **49**, 480, 1928; **53**, 605, 1929. Es wäre interessant, das Rekristallisationsvermögen bei Dehnung von Einkristallen aus diesem Material zu untersuchen.

[2]) Vgl. F. Wever u. W. E. Schmid, und W. E. Schmid, a. a. O.

wirksam gewesenen Gleitebenenschar nur relativ wenige Grade umfassen: demzufolge braucht der sich bei der Rekristallisation bildende Kristallkeim nur um im Mittel wenige Grade von der Lage des gedehnten Kristallits abzuweichen.

*§ 11. In plattenförmigen Kristallen ist überdies eine Würfelebene parallel zur Plattenoberfläche.* Es muß in diesem Zusammenhang noch auf ein interessantes Versuchsergebnis aufmerksam gemacht werden.

Für sechs der obengenannten plattenförmigen Aluminiumkristalle, welche sich der Rhombendodekaederlage am dichtesten nähern (innerhalb der gestrichelten Linie in Fig. 10), sind in Fig. 11 die (aus Laueaufnahmen

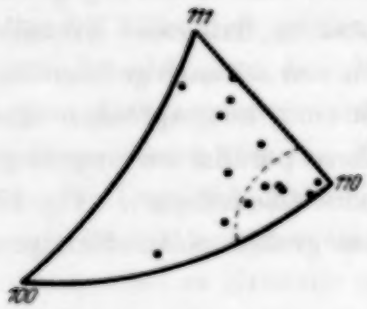



Fig. 10. Orientierung der ursprünglichen Dehnungsrichtung in plattenförmigen Aluminiumeinkristallen, welche durch Rekristallisation aus schwach gedehntem, vielkristallinischem Material hergestellt wurden: *Bevorzugung der Rhombendodekaederlage.*

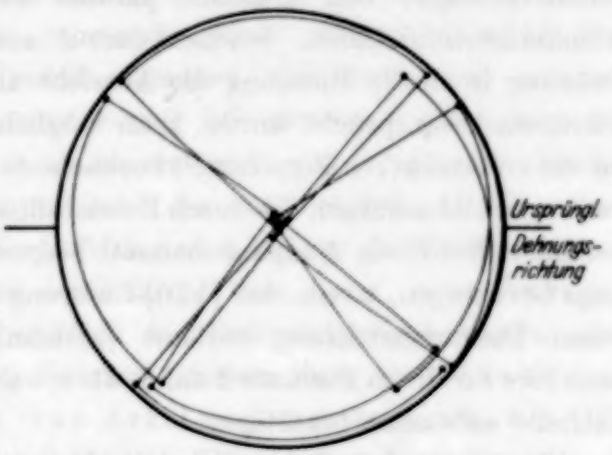



Fig. 11. Lage der Würfelpole bezüglich der Plattenebene (= Ebene der ster. Proj.) und der ursprünglichen Dehnungsrichtung (waagerecht in der Figur) für diejenigen sechs Kristalle der Fig. 10, welche (innerhalb der gestrichelten Linie) der Rhombendodekaederlage am nächsten liegen: es ist eine Würfelebene nahezu parallel zur Plattenebene, also sind die Kristalle der in Fig. 12 wiedergegebenen Lage entsprechend orientiert.

abgeleiteten) Lagen der Würfelpole bezüglich der Plattenebene (parallel zur Ebene der stereographischen Projektion) und der Dehnungsrichtung (waagerecht in der Figur) wiedergegeben. Es geht hieraus hervor, daß für diese Kristalle nicht nur die [110]-Richtung nahezu parallel zur ursprünglichen Dehnungsrichtung verläuft, sondern überdies eine Würfelebene nahezu parallel zur Plättchenebene ist, also wie es Fig. 12 zeigt.

Während nun die erste Eigentümlichkeit dieser Vorzugsorientierung ([110] parallel zur Dehnungsrichtung) in der oben gegebenen Auseinandersetzung ihre Erklärung finden kann, fragt es sich jetzt, warum aus allen so orientierten Kristalliten gerade derjenige offenbar das allergrößte Rekristalli-

sationsvermögen aufweist, welcher wie in Fig. 12 angegeben gelagert ist. Mit allem Vorbehalt möchten wir hierfür folgende Erklärung vorschlagen:

Nach F. Wever und W. E. Schmid (a. a. O.) geht bei der Verformung eines Kristalliten im Haufwerk mit der Verformung notwendigerweise eine Biegung gepaart, wobei nach diesen Forschern die Richtung niedrigster Biegungsfestigkeit als Achse fungiert. Da diese Umbiegung unter Einfluß der Wirkung und Gegenwirkung aller einander benachbarten Kristallite stattfindet, könnte man erwarten, daß dasjenige Korn am leichtesten der Biegung, und also der Verformung, Folge leisten kann, für welches die Biegungsachse bezüglich der *äußeren* Form des ganzen Probestückes die kleinste Biegungsfestigkeit aufweist. Für die bei der Herstellung der obengenannten plattenförmigen Einkristalle verwendeten Probestücke ist dies die parallel zur Oberfläche verlaufende Querrichtung $Q$ (siehe Fig. 12). Es darf nun bemerkt werden, daß gerade ein Kristallit, welcher in der in Fig. 12 gezeichneten Weise gelagert ist, bei Dehnung in der Richtung $D$ bestrebt ist, die Richtung $Q$ als Achse umzubiegen, wenn er sich durch doppelte Gleitung nach der in Fig. 12 schraffierten Gleitfläche abwechselnd in den beiden Richtungen $G_1$ und $G_2$ verformt. Einerseits könnte man also erwarten, daß von allen Kristalliten, welche eine [110]-Richtung nahezu parallel zur Dehnungsrichtung haben, gerade ein derartiger, bezüglich der äußeren Begrenzung des Probestückes symmetrisch gelagerter Kristallit der Dehnung am besten Folge leisten kann, andererseits (siehe § 5) gibt es Andeutungen, daß mehrfache Gleitung entlang derselben Gleitebene das Rekristallisationsvermögen *extra* erhöht.

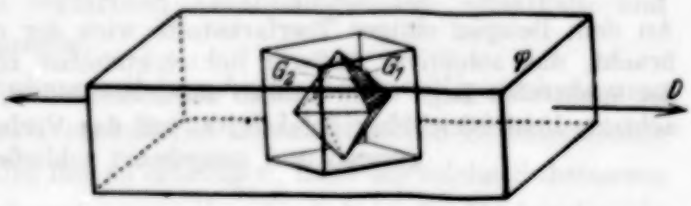



Fig. 12. Bevorzugte Lage des Gitters in *plattenförmigen* Aluminiumeinkristallen, welche durch Rekristallisation von schwach gedehntem polykristallinischem Material hergestellt sind: eine [110]-Richtung nahezu parallel zur Dehnungsrichtung, eine (100)-Ebene nahezu parallel zur Plattenebene.

Herrn P. C. Louwerse, der beim röntgenographischen Teil dieser Arbeit mitgeholfen hat, möchten wir hierfür an dieser Stelle danken.

*Eindhoven*, 25. November 1932.

# Zusammenhang zwischen Eigenschwingung und selektivem äußeren lichtelektrischen Effekt.

## I. Verhalten von Teerfarbstoffen im sichtbaren Spektralbereich.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1933.)

**An dem Beispiel einiger Teerfarbstoffe wird der experimentelle Nachweis erbracht, daß selektiver äußerer lichtelektrischer Effekt und Eigenschwingung der spektralen Lage nach nahezu zusammenfallen, so daß man aus der Beobachtung lichtelektrischer Selektivität auf das Vorhandensein von Eigenschwingungen und umgekehrt schließen kann.**

Die Feststellung eines *selektiven* äußeren lichtelektrischen Effektes, als einer auf gleiche absorbierte Energie bezogenen Steigerung desselben in einem gewissen Spektralbereich, ist bisher auf Alkalien bzw. Erdalkalien und Legierungen solcher, in der Reihe der Nichtleiter auf gewisse Phosphore[1]) beschränkt geblieben. Auch für Ca, Mg und Al[2]) und jüngst für Ag[3]) ist ein solcher Effekt nachgewiesen worden[4]).

Die Ursache dieses eigentümlichen, von dem nach kürzeren Wellenlängen zu monotonen Anstieg der lichtelektrischen Ausbeute abweichenden Verhaltens ist vorläufig noch ungeklärt. Überlegungen auf Grund eines theoretischen Ergebnisses der Jaumannschen Kontinuitätstheorie ließen mich vermuten, daß das Auftreten eines selektiven lichtelektrischen Effektes an das Vorhandensein einer *Eigenschwingung* in dem betreffenden Spektralbezirk gebunden sei. Die in dieser Hinsicht durchgeführten Versuche an Teerfarbstoffen und an Metallen haben diese Vermutung vollständig bestätigt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch Versuche bzw. deren Deutungen anderer Autoren in diese Richtung weisen.

---

[1]) K. Goeggel, Ann. d. Phys. **67**, 301, 1922; H. Goethel, ebenda **9**, 865, 1931.

[2]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin 1928. S. 95, 96.

[3]) R. Suhrmann u. A. Schallamach, ZS. f. Phys. **79**, 153, 1932.

[4]) Die Bezeichnung *selektiv* wird hier für jedes im Verlauf der (auf absorbierte Energie bezogenen) lichtelektrischen Kurven auftretende Maximum gebraucht, also nicht in der Beschränkung auf jene Fälle, in welchen die Beobachtungen im polarisierten Licht die spezifische Wirksamkeit der zur Schichtfläche *senkrecht* schwingenden Komponente des Lichtvektors erwiesen haben. Diese Verallgemeinerung erscheint wohl durch den in dieser und den nachfolgenden Mitteilungen erwiesenen Zusammenhang dieses Effektes mit den optischen Eigenschwingungen gerechtfertigt.

Fleischer und Dember[1]) haben nachgewiesen, daß das selektive lichtelektrische Maximum des *K* sich dem Maximum der Absorptionskurve überlagert, und die Versuche von Pohl und Pringsheim[2]) lassen auf hohe Reflexion in diesem Spektralgebiet schließen. Das sind aber bekanntermaßen die Verhältnisse in der langwelligen Nachbarschaft einer Eigenwellenlänge. Auch an der Erscheinung des selektiven *inneren* lichtelektrischen Effektes hat man diesen Zusammenhang gefunden. Gudden und Pohl[3]) betonen demgemäß, daß das lichtelektrisch selektive Spektralgebiet den selektiven Absorptionen in verfärbten Alkalihalogeniden, Erdalkali- und Zinksulfidphosphoren entspreche.

In bewußtem Zusammenhang mit dem Auftreten einer Eigenschwingung ist aber der Beweis des selektiven äußeren lichtelektrischen Effektes bisher nicht gebracht worden[4]). Um ihn zu erbringen, habe ich solche Substanzen ausgewählt, deren schon bekanntes optisches Verhalten das Vorhandensein von isoliert stehenden Eigenschwingungen erkennen läßt. Es sind dies z. B. Teerfarbstoffe, unter denen ich einige zur Untersuchung auswählte, über deren selektives lichtelektrisches Verhalten im *sichtbaren* Spektralbereich in dieser Abhandlung berichtet wird. Über analoge Beobachtungen im kurzwelligen Ultraviolett soll in einer folgenden Mitteilung berichtet werden. Auch bei einigen Metallen wurde ein selektiver lichtelektrischer Effekt im Ultraviolett festgestellt, wie aus der anschließenden zweiten Mitteilung zu ersehen ist.

Das Ziel dieser Arbeit sind demgemäß nicht absolute, sondern *relative* Messungen, da es sich nur um das Auffinden von Selektivitäten handelt. Dies möchte ich gleich anfangs hervorheben, da ich mit Rücksicht auf das so umgrenzte Ziel in der Lage war, mit einer verhältnismäßig einfachen Anordnung auszukommen. Das Auftreten von Selektivitäten erwies sich als vom Zustand der Kathodenoberfläche bzw. der Entgasung der Zelle weitgehend unabhängig. Ich konnte daher auf äußerstes Hochvakuum verzichten, ohne Störeffekte befürchten zu müssen, welche etwa Selektivitäten vortäuschen könnten. Die diesbezüglichen Kontrollversuche werden im folgenden angeführt.

[1]) Siehe B. Gudden, l. c. S. 106.

[2]) Siehe B. Gudden, l. c.

[3]) Siehe B. Gudden, l. c. S. 109. Bemerkenswert sind die Versuche von Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926, an natürlich blauem Steinsalz.

[4]) Die bisherigen Versuche einer theoretischen Behandlung dieses Problems nehmen auf die durch die optischen Daten angezeigten Eigenfrequenzen keinen Bezug. (Auch die Habersche Formel bezieht sich bloß auf die Eigenwellenlänge der ultraroten Ionenschwingung der Metalle und ergibt in diesem Sinne eine befriedigende Übereinstimmung nur für die Elemente der Alkaligruppe.)

*1. Die Versuchsanordnung* (Fig. 1).

Gewählt wurde eine Photozelle (Fig. 2) von zylindrischer Form, indem ein zylindrisches Quarzrohr mit einem Schliff und einem T-förmigen Glasstück mittels Picein zusammengekittet wurde. Im Schliff wurde ein Hartgummistöpsel eingekittet und durch diesen die Zuführungen zur Anode und Kathode geleitet. Die Elektronen bildeten einen Plattenkondensator vom Ausmaß $8 \times 30\,mm^2$ und 5 mm Abstand. Als Anode diente ein Silber-

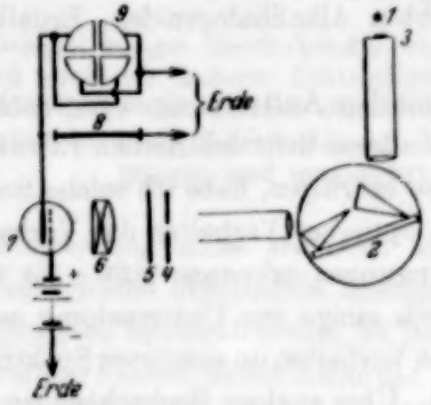



Fig. 1.
1) Lichtquelle; 2) Monochromator; 3) Eintrittsspalt; 4) Austrittsspalt; 5) Filter; 6) Quarzlinsen; 7) Photozelle; 8) Widerstand; 9) Elektrometer.

Fig. 2.

rahmen, mit parallelen Platindrähten bespannt, oder auch ein U-förmiger Rahmen aus Blei; als Kathode eine 1 mm starke Silberplatte als Träger für die Farbstoffschichten.

Evakuiert wurde die Zelle bei den ersten Versuchen mittels einer kleinen einstufigen Diffusionspumpe und einer Kapselpumpe (als Vorpumpe), später mittels der rotierenden Quecksilberpumpe. Auf äußerstes Hochvakuum konnte, wie später dargetan wird, verzichtet werden, ohne die Reinheit der Versuche zu beeinträchtigen. Die Zelle stand bei den Versuchen unter einem Vakuum von etwa $6 \cdot 10^{-4}$ mm. Der Druck wurde ständig mit einem Mac Leodschen Manometer kontrolliert.

Zur Lichtzerlegung diente ein kleiner Monochromator mit Quarzoptik von Leiss, relative Öffnung für 500 mμ 1 : 5,5, $f$ = 16 cm. Der Austrittsspalt befand sich separat auf der optischen Bank und wurde mit einem Streifen Leuchtpapier versehen, um eine Ausmessung des Spektrums vornehmen zu können. Die Dispersionskurve wurde ermittelt mit Hilfe der Linien der Quarzlampe, ferner der Linien von K, Li, Na, und der ultravioletten Linien des Zn- und Al-Funkenspektrums. Ferner wurden die Längenausdehnung des Spektrums und der Wellenausschnitt für eine be-

stimmte Spaltbreite als Funktion der Wellenlänge bestimmt. Der Monochromator wurde ferner auf spektrale Reinheit untersucht und zeigte innerhalb des sichtbaren Spektralbereichs ein immerhin merkliches falsches Licht, das aber mit geeignet gewählten Filtern ($CuSO_4$-Lösung, verschiedene Farbstoffilter) nach Bedarf ausgeschlossen werden konnte. Im ultravioletten Bereich ließ sich kein merklich falsches Licht nachweisen (die ultravioletten Linien der Quarzlampe verschwanden bei der Beobachtung des Austrittsspaltes mit einem lichtstarken, auf Quarzoptik umgearbeiteten Spektrometer abwechselnd entsprechend der Einstellung), so daß hier auch ohne besondere Vorkehrung ein störender Einfluß bei den lichtelektrischen Messungen im Ultraviolett nicht zu befürchten war.

Zur Abbildung des Spaltbildes dienten zwei Quarzlinsenkombinationen von 3 bzw. 8 cm Brennweite.

Der lichtelektrische Strom wurde über ein Quadrantenelektrometer geleitet, das sich bei den Vorversuchen im Nebenschluß zu einem hohen Widerstand (Tuschestrich auf einem Streifen Zeichenpapier, zum Schutze gegen äußere Einflüsse paraffiniert) befand, dessen Klemmen in Hartgummiklötzen gelagert waren, die von schellackierten Glasstäben getragen wurden. Das Elektrometer wurde in Quadrantenschaltung verwendet mit einem Skalenabstand von 5 m. Die Empfindlichkeit variierte je nach der Nadelspannung und der Stärke des Aufhängefadens zwischen $58 \cdot 10^{-4}$ und $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Volt/mm. Das Elektrometer war eingebaut in einem geerdeten Zinkblechkasten. Die Zuleitung bestand aus 2 mm starkem Messingdraht, der durch Hartgummischeiben gestützt in einer geerdeten Rohrleitung gelagert war. Das Elektrometer arbeitete unter diesen Schutzvorkehrungen ruhig, Störungen machten sich nur bei der empfindlichsten Schaltung gelegentlich bemerkbar. Die Größe des Tuschewiderstandes betrug etwa $10^{12}$ Ohm.

Als Lichtquellen wurden benutzt: 1. Eine Quarzlampe, welche mit 70 Volt und 1,2 Amp. betrieben wurde. 2. Ein H-gefülltes Lausches Entladungsrohr, das bis zum äußersten in Luft noch meßbaren Ultraviolett ein kontinuierliches Spektrum von genügender Intensität gab. 3. Eine 500 Watt-Glühlampe von Osram.

## *II. Orientierende Vorversuche.*

*1. Herstellung der Schichten.* Die Farbstoffschichten wurden in der Weise hergestellt, daß eine alkoholische Lösung bestimmter Konzentration in genau abgemessener Menge auf die Kathode (die mittels einer Libelle

horizontal justiert war) aufgetragen wurde, woraus sich bei bekanntem spezifischen Gewicht die Schichtdicke errechnen ließ. Das Austrocknen der Schicht erfolgte unter dem Rezipienten der Luftpumpe innerhalb 1 Minute. Die Prüfung auf Gleichmäßigkeit der nach diesem Verfahren hergestellten Schichtdicke erfolgte einerseits in der Photozelle, indem bei gleichmäßiger direkter Bestrahlung mittels der Quarzlampe verschiedene Teile der Schicht abgedeckt und die Ausschläge gemessen wurden; andererseits durch Messung der Absorption an verschiedenen Stellen der auf einer Quarzplatte niedergeschlagenen Farbstoffschicht. Als Unterlage der als

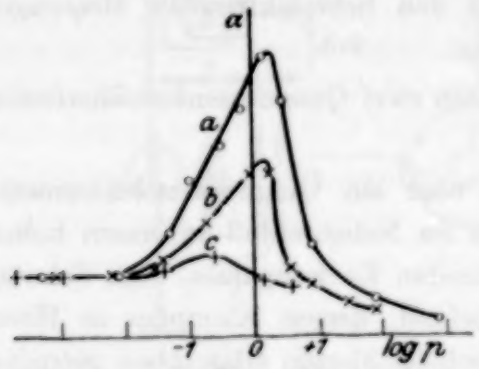



Fig. 3.
$p$ = Druck in mm Hg; $\alpha$ = Elektronenausschläge (pro Minute gemessen); *a*) Fuchsin im unzerlegten Licht der Quarzlampe, mit Fuchsinfilter; *b*) Silber, $\lambda = 254$ mμ; *c*) Silber (zu einem späteren Zeitpunkt), Beleuchtung wie bei *a*).

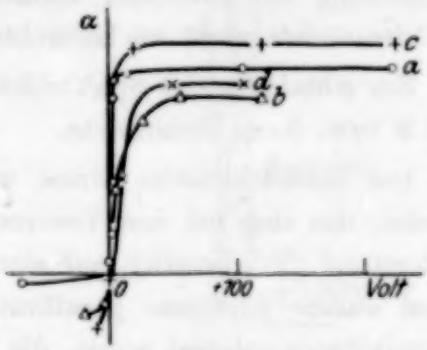



Fig. 4.
*a*) Cyanin (im unzerlegten Licht der Quarzlampe); *b*) Cyanin (im unzerlegten Licht, mit Fuchsinfilter, 1 μ auf Quarz); *c*) Fuchsin (Beleuchtung wie bei *a*); *d*) Brillantgrün, $\lambda = 254$ mμ. Elektrometerausschläge in willkürlichen Einh.

Kathode benutzten Farbstoffschichten dienten Silberplatten, die sorgfältig eingeschliffen und auf Hochglanz poliert waren.

*2. Vakuumabhängigkeit des lichtelektrischen Stromes.* Zahlreich durchgeführte Kontrollversuche ergaben übereinstimmend das Resultat (s. Fig. 3), daß die lichtelektrischen Ausschläge vom Hochvakuum (Ausfrieren mit flüssiger Luft) bis zu einem Vakuum von 0,02 mm herab konstant blieben. Mit Rücksicht darauf konnte die Apparatur durch Zwischenschaltung von Schliffen, Hähnen und Kittungen (Picein) einfacher und handlicher gestaltet werden. Alle Versuche wurden bei Sättigungsspannung durchgeführt.

*3. Sättigungskurven.* Um die Sättigungsspannung für jede Schichtart zu bestimmen und zugleich die ganze Apparatur auf Funktionsweise und Zuverlässigkeit zu prüfen, wurde in einer großen Zahl von Meßreihen die Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes von der Spannung bestimmt. Es ergab sich der bekannte Verlauf der Sättigungskurve, wie aus den in Fig. 4 dargestellten Kurven (die aus einer großen Zahl von Meßreihen

beispielsweise entnommen sind) zu ersehen ist[1]). Die Sättigung ist für die Farbstoffe bei etwa 50 Volt praktisch schon erreicht, und es wurden die folgenden Versuche meist bei 100 Volt Anodenpotential durchgeführt.

*4. Die spektrale Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes.* Der Anstieg des normalen lichtelektrischen Effektes als Funktion der Frequenz ($\alpha = f_{(\nu)}$) ergibt in bezug auf gleiche absorbierte Lichtenergie experimentell eine Gerade, deren Schnitt mit der Frequenzachse die langwellige lichtelektrische Grenze ergeben soll. Tatsächlich aber findet stets vor Erreichen dieses Schnittpunktes ein kontinuierliches Aufbiegen nach längeren Wellen hin statt, und die Frage ist bisher noch nicht entschieden, ob diese Kurve der lichtelektrischen Ausschläge die Frequenzachse asymptotisch oder in einem Schnittpunkt erreicht. Zur praktischen Charakteristik der lichtelektrischen Empfindlichkeitsgrenze wird aber jene Wellenlänge am besten dienen, bei welcher der (theoretische) Schnittpunkt des geradlinigen Verlaufs der lichtelektrischen Ausschläge mit der Frequenzachse liegt; so möge hier der Ausdruck „langwellige Grenze" in theoretischem Sinne verstanden werden.

Bei den von mir untersuchten Farbstoffen und Metallen läßt sich der lichtelektrische Effekt auch noch im sichtbaren Spektralbereich beobachten. In diesem Spektralgebiet sind die Farbstoffe sehr unempfindlich, da (wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden wird) ihre theoretische langwellige Grenze im kurzwelligen Ultraviolett liegt. Da infolge der geringen Dispersion des Monochromators im sichtbaren Spektralbereich kleine Spalte gewählt werden mußten, war möglichste Steigerung der Empfindlichkeit des Elektrometers erforderlich, wobei sich gelegentlich Störungen bemerkbar machten. Die genauen Aufnahmen wurden daher nur bei vollkommener Ruhe im Gebäude durchgeführt. Bei den Vorversuchen wurde die Spaltbreite zunächst größer gewählt (etwa 1 mm) und die Farbstoffe Fuchsin, Chinolinblau, Brillantgrün, Patentblau durchgemessen (die Schichtdicke betrug 0,5 $\mu$). Es zeigten sich selektive Maxima, die sämtlich in unmittelbarer Nähe der isoliert liegenden Eigenschwingungen sich befinden, wie ein Vergleich mit den Dispersions- bzw. Absorptionskurven erkennen läßt. Von diesen Kurven ist hier die von Patentblau wiedergegeben (Fig. 5), deren zwei selektive Maxima in der Nähe der den beiden Absorptions-

[1]) Denselben Verlauf (wie etwa 4 *c*) ergab auch eine für $\lambda = 465\,\mathrm{m}\mu$ nachträglich durchgemessene Schicht von Methylviolett, mit einer Sättigungsgrenze von ungefähr 35 Volt, während ursprünglich die Sättigungskurven für *sichtbares* Licht der Kleinheit der Ausschläge wegen nicht vollständig durchgemessen wurden, aber auch die gleiche Sättigungsgrenze erkennen ließen.

maxima entsprechenden Eigenschwingungen liegen. Daß es sich hier um wirkliche lichtelektrische Selektivitäten handelt und nicht etwa durch den Verlauf der Absorptionskurve vorgetäuschte, ist nicht nur an der Lage beider Kurven zueinander zu erkennen; es zeigt auch eine Nachrechnung der Absorption der Schicht auf metallischer Unterlage, daß deren Änderung mit der Wellenlänge bei weitem hinter der Stärke der lichtelektrisch selektiven Ausprägung zurückbleibt, wie dies an den von den drei anderen Farbstoffen aufgenommenen und umgerechneten Kurven im folgenden zu ersehen ist.

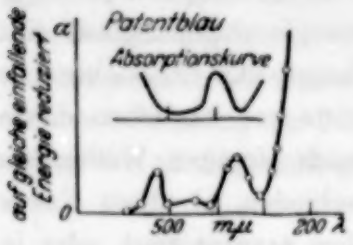


Fig. 5.

### *III. Ergebnis.*

Die genaue Aufnahme der lichtelektrischen Kurven und deren Umrechnung wurde an drei Farbstoffen: Fuchsin (Rosanilinhydrochlorid), Cyanin (Chinolinblau), Brillantgrün (Äthylgrün) durchgeführt (Fig. 6 bis 8). Die Spalte wurden bis auf 0,5 mm verengt, wobei der Austrittsspalt einen spektralen Ausschnitt von 14 bis 41 mμ (für $\lambda = 400$ bis 600 mμ) durchläßt[1]).

Die aufgenommenen lichtelektrischen Kurven wurden zunächst auf gleiche einfallende Energie umgerechnet, mit Benutzung der mittels eines Vakuumthermoelements ermittelten Energiekurve der Lichtquelle. Zur Umrechnung auf gleiche absorbierte Energie zog ich schon bekannte optische Daten heran[2]), wobei ich die Lage der Absorptionskurven selbst noch nachprüfte. Die Berechnung der Absorption erfolgte nach der schon früher (a. a. O., S. 591) entwickelten Formel, in welcher jetzt die sin- und cos-Glieder weggelassen werden können. Dafür aber mußte die ursprüngliche Gestalt der Formel festgehalten werden, in welcher noch jene Glieder enthalten sind, die im Falle sehr kleiner Absorption der Schicht vernachlässigt werden können. Die Formel lautet dann:

---

[1]) Der periodische Charakter des lichtelektrischen Effektes, der entsprechend der periodischen Absorption als Funktion der Wellenlänge oder der Schichtdicke auftritt (siehe ZS. f. Phys. **38**, 591, 1926), hier aber nicht interessiert, wurde teils infolge dieses immer noch beträchtlichen Wellenumfanges verwischt, teils durch geringe Unebenheit der Schicht künstlich unterdrückt.

[2]) Für Silber nach W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910. Für Fuchsin und Cyanin nach A. Pflüger, ebenda **63**, 173, 1898. Für Brillantgrün nach W. Rohn, ebenda **38**, 987, 1912.

$$J_a = \frac{8n_3\left(\cos 4\pi\varkappa_3\frac{d}{\lambda_3}-1\right)+4n_3\left(\frac{n_2}{n_3}+\frac{n_3}{n_2}\frac{1+\varkappa_2^2}{1+\varkappa_3^2}\right)\Xi\sin 4\pi\varkappa_3\frac{d}{\lambda_3}}{\left[\left(1+n_2^2(1+\varkappa_2^2)+4n_3\frac{1+\varkappa_2\varkappa_3}{1+\varkappa_3^2}+n_3^2(1+\varkappa_3^2)\right)\left(1+\frac{1}{n_3^2}\right)\right]\cos 4\pi\varkappa_3\frac{d}{\lambda_3}+2\left[n_2+n_2n_3(1+\varkappa_2\varkappa_3)+\frac{(1+\varkappa_2\varkappa_3)(1+n_3)+n_3^2\varkappa_3(\varkappa_3-\varkappa_2)}{1+\varkappa_3^2}\right]\Xi\sin 4\pi\varkappa_3\frac{d}{\lambda_3}} \quad (1)$$

$d$ = Schichtdicke,

$\lambda_3 = \frac{\lambda}{n_3}$.

Diese Messungen, bei denen als Lichtquelle das H-Entladungsrohr diente, wurden zur Kontrolle wiederholt mit der Quarzlampe bzw. der 500 Watt-Osramlampe als Lichtquellen, gleichzeitig unter Verwendung geeigneter Filter. Es wäre aber auch ohnedies eine Verfälschung des Resultates durch

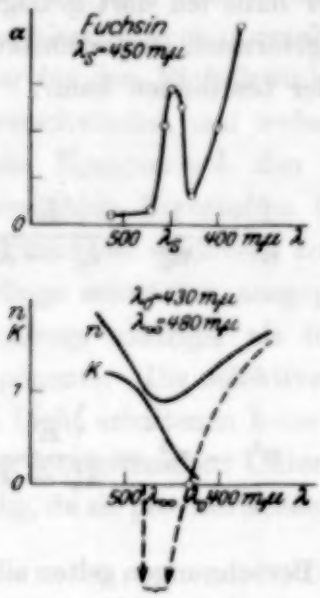



Fig. 6.

falsches Licht in diesem Falle nicht zu befürchten. Denn die scharfe Ausprägung der Kurven deutet darauf hin, daß kein merklich wirksames Streulicht des selektiven Wellenbereichs auftritt, während das sonstige Streulicht viel zu schwachen lichtelektrischen Effekt gibt, um den Kurvenverlauf merklich beeinflussen zu können. Die Übereinstimmung bei den Kontrollversuchen ist eine durchaus befriedigende, die Lage der selektiven Maxima zeigt Differenzen bis höchstens 10 mμ, was für die Lage bezüglich der Eigenschwingung, wie man an dem Verlauf der Dispersionskurven erkennt, gar keine Rolle spielt.

Zur Ermittlung der Lage der Eigenschwingung habe ich in einer früheren Arbeit[1]) Formeln abgeleitet, welche die Dispersionskurve auf eine Gerade transformieren:

$$\left.\begin{aligned} a)\ & \frac{1}{n^2}-\frac{1}{n_0^2}=\frac{K}{\lambda_0^2-\lambda^2}, \quad \frac{1}{y}=\frac{1}{n^2}-\frac{1}{n_0^2}, \quad x=\lambda^2, \ldots y=-\frac{1}{K}x+\frac{\lambda_0^2}{K}, \\ b)\ & n^2-n_0^2=\frac{K}{\lambda_\infty^2-\lambda^2}, \quad \frac{1}{y}=n^2-n_0^2, \quad x=\lambda^2, \ldots y=-\frac{1}{K}x+\frac{\lambda_\infty^2}{K}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Ferner habe ich dort gezeigt, wie man durch Differentiation der geeignet umgeformten Dispersionskurve die optischen Konstanten unabhängig voneinander bestimmen kann:

$$\left.\begin{aligned} a)\ & \frac{1}{n^2}-\frac{1}{n_0^2}=\frac{K}{\lambda_0^2-\lambda^2}, \ldots \lambda_0^2-\lambda^2=-2\,\frac{\left(\frac{\mathrm{d}\lambda^2}{\mathrm{d}\frac{1}{n^2}}\right)^2}{\frac{\mathrm{d}^2\lambda^2}{\left(\mathrm{d}\frac{1}{n^2}\right)^2}}, \\ b)\ & n^2-n_0^2=\frac{K}{\lambda_\infty^2-\lambda^2}, \ldots \lambda_\infty^2-\lambda^2=-2\,\frac{\left(\frac{\mathrm{d}\lambda^2}{\mathrm{d}n^2}\right)^2}{\frac{\mathrm{d}^2\lambda^2}{(\mathrm{d}n^2)^2}}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Diese Berechnungen gelten allerdings nur für die Bereiche in der weiteren Umgebung einer Eigenschwingung, wo die Absorption zu vernachlässigen ist. Unentschieden blieb seither noch die Frage, ob die Wellenlänge $\lambda_0$ für

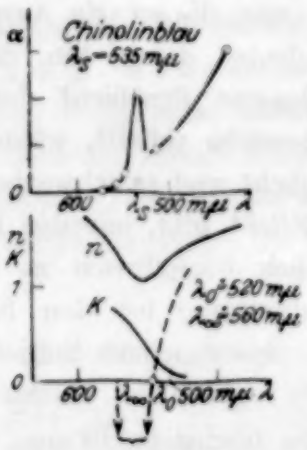



Fig. 7.

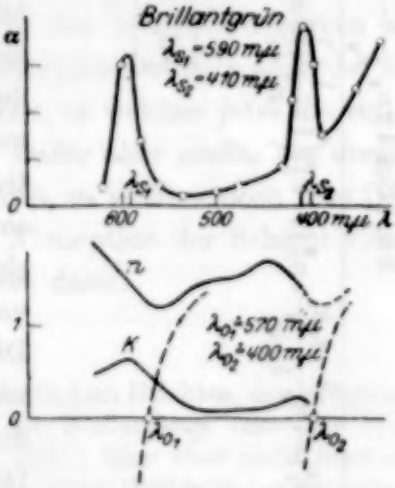



Fig. 8.

[1]) „Vergleich zwischen den Dispersionsformeln der Atomtheorie und der Kontinuitätstheorie", Wiener Akad. Ber. **135** [2a], 1926.

$n = 0$ (kontinuitätstheoretisch) oder für $n = \infty$ (nach Drude) als *Eigenwellenlänge* anzusehen sei. Es wurden beide Werte gerechnet ($\lambda_0$ und $\lambda_\infty$) und es zeigte sich, daß das selektive lichtelektrische Maximum zwischen beiden liegt. Untersuchungen über den näheren Zusammenhang auf Grund einer lichtelektrischen Theorie bleiben einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Da es sich also um einen selektiven lichtelektrischen Effekt handelt, interessiert noch die Frage, ob die zur Schicht *senkrechte* Komponente des Lichtvektors hierfür verantwortlich ist, wie man dies bei den Alkalien und Erdalkalien konstatiert hat. Daß es hiervon auch Ausnahmen gibt, beweist der selektive Effekt beim Ca, der für den Einfallswinkel $\varphi = 0^0$ am größten ist und bei $\varphi = 75^0$ schon verschwindet, und wobei auch die zur Einfallsebene senkrecht schwingende Komponente den selektiven Effekt ergibt. Auch bei den hier untersuchten Farbstoffen findet sich die Selektivität in dem lichtelektrischen Effekt der senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponente, allerdings schwächer ausgeprägt, und die lichtelektrische Kurve verläuft durchwegs niedriger als für die zur Einfallsebene parallel schwingende Komponente. Die selektiven Maxima zeigen gegenüber dem im unpolarisierten Licht erhaltenen keine merkliche Verschiebung. Auf eine Wiedergabe dieser letztgenannten Untersuchungen im polarisierten Licht verzichte ich vorläufig, da sie provisorischen Charakter tragen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. Lohr für sein reges Interesse und die Förderung meiner Arbeiten durch Bereitstellung der erforderlichen Apparate, desgleichen Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer für die leihweise Überlassung des Monochromators.

*Brünn*, Phys. Institut d. Deutschen Techn. Hochschule, Dezember 1932.

# Zusammenhang zwischen Eigenschwingung und selektivem äußeren lichtelektrischen Effekt.

## II. Verhalten einiger Metalle im Ultraviolett.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1933.)

**Es wird für einige Metalle der experimentelle Nachweis erbracht, daß sie am Orte der durch ihre optischen Daten angezeigten Eigenschwingungen einen selektiven äußeren lichtelektrischen Effekt aufweisen.**

In der vorangehenden Mitteilung wurde an dem Beispiel einiger Teerfarbstoffe nachgewiesen, daß ein selektiver lichtelektrischer Effekt am Orte einer Eigenschwingung auftritt. Hier soll derselbe Nachweis für einige Metalle erbracht werden, deren im Ultraviolett gelegene Eigenschwingungen

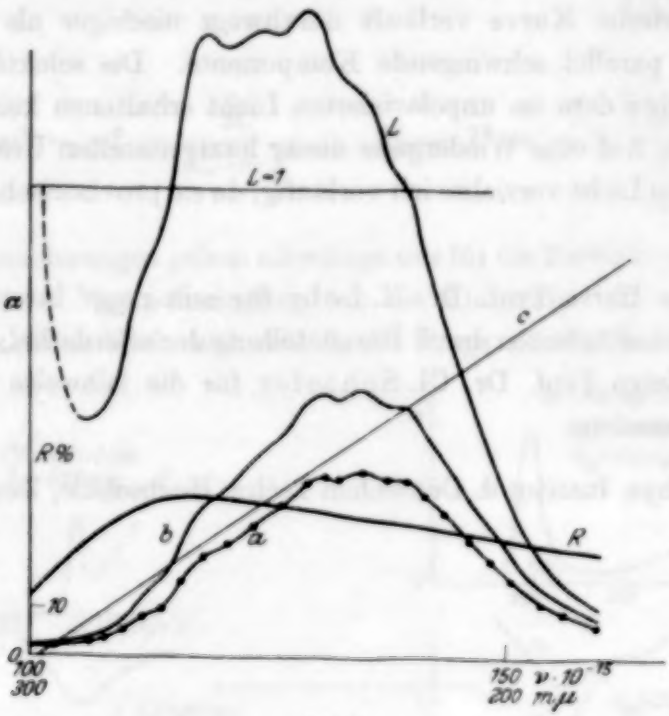



Fig. 1.

$L$ = Lichtenergie (in relativem Maß). $R$ = Reflexionskurve. $a$ = Lichtelektrische Kurve, gemessen. $b$ = Lichtelektrische Kurve im Verhältnis der Reflexion erhöht. $c$ = Lichtelektrische Kurve auf gleiche absorbierte Energie bezogen. $\nu = \frac{c_0}{\lambda}$, ($c_0 = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec).

durch die bis jetzt vorliegenden optischen Daten mehr oder weniger deutlich festgelegt sind. Außer den schon bekannten Selektivitäten bei den Alkalien und Erdalkalien bzw. deren Legierungen war ein solcher Effekt bisher

bloß beim Ca[1]), Mg und Al[2]) nachgewiesen. Im Sinne obiger Behauptung war nun z. B. für Silber[3]) bei etwa 330 mμ, für Zink bei etwa 280 mμ ein selektiver Effekt zu erwarten, da dort die Absorptions- und Reflexionskurven steil abfallen. Dies habe ich tatsächlich festgestellt. Ferner ergaben sich selektive Maxima bei den vier untersuchten Metallen (Au, Pt, Ni, Zn) in der Nähe von 200 mμ, wo wenigstens für Au, Ni und Pt Eigenschwingungen durch den Verlauf der Reflexionskurven angedeutet sind, während sich dies für Zn in Ermangelung der bis in dieses Spektralgebiet reichenden optischen Messungen noch nicht feststellen läßt. Die Versuchsanordnung war die

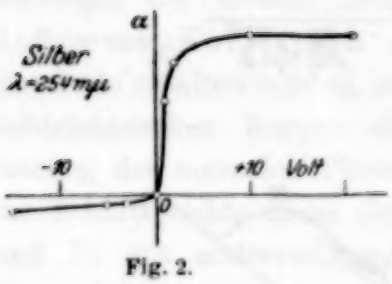



Fig. 2.

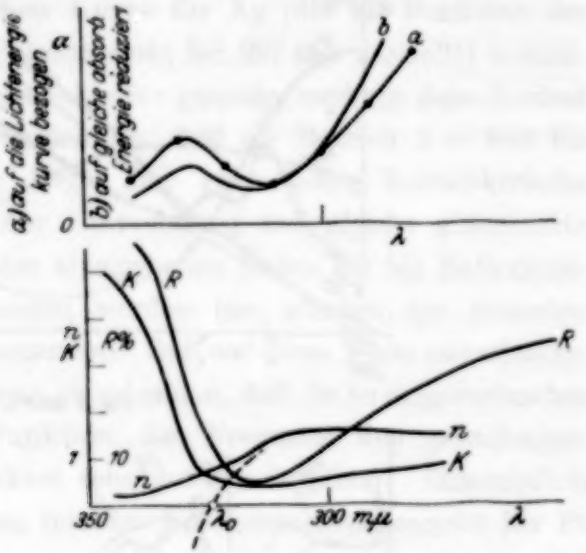



Fig. 3.

bereits früher beschriebene[4]). Der Austrittsspalt des Monochromators war auf 0,5 bis 1 mm geöffnet und ließ einen Wellenbereich von 2,5 bis 5 mμ durch. Die Anodenspannung betrug 22 Volt, die Sättigung war schon bei etwa 10 Volt erreicht (Fig. 2). Untersucht wurden gut reflektierende Metallbleche, die in Rechteckform ($8 \times 30\,mm^2$) zugeschnitten waren.

Da es sich bei diesen Messungen nur darum handelte, den qualitativen Verlauf der Kurven der lichtelektrischen Ausschläge als Funktion der

---

[1]) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 111, 1913. Der Verlauf der Reflexionskurve deutet eine Eigenschwingung des Ca in der spektralen Nähe der selektiven Ausprägung an.

[2]) l. c. **14**, 546, 1912.

[3]) Nach Abfassung des Manuskriptes entnehme ich einer jüngst erschienenen Arbeit von R. Suhrmann u. A. Schallamach (ZS. f. Phys. **79**, 153, 1932), daß auch sie das selektive Maximum für Silber bei 330 mμ festgestellt haben. Sie machen auch auf das spektrale Zusammenfallen dieses Maximums mit dem Minimum der Reflexionskurve des Silbers aufmerksam.

[4]) Siehe die vorangehende Mitteilung.

Wellenlänge festzustellen, wurden keine besonderen Vorkehrungen getroffen, um die absolute Größe der Ausschläge für einen bestimmten Zustand des

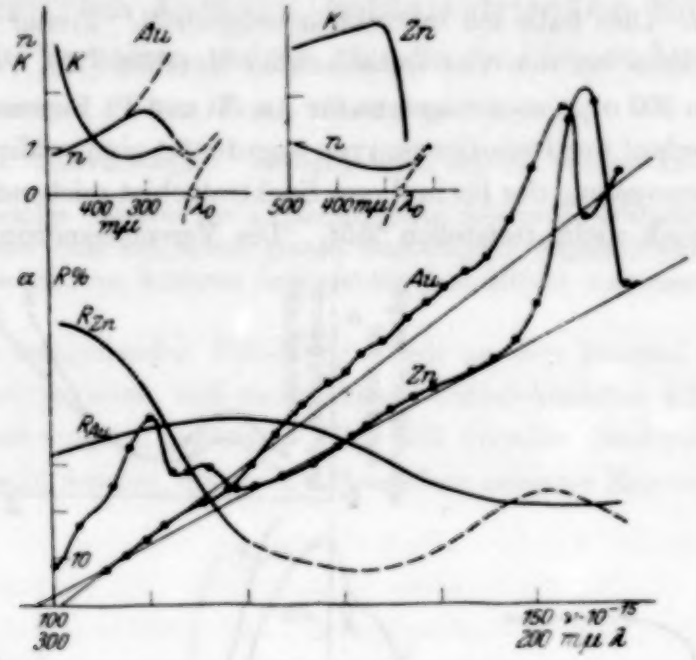



Fig. 4 und 5.

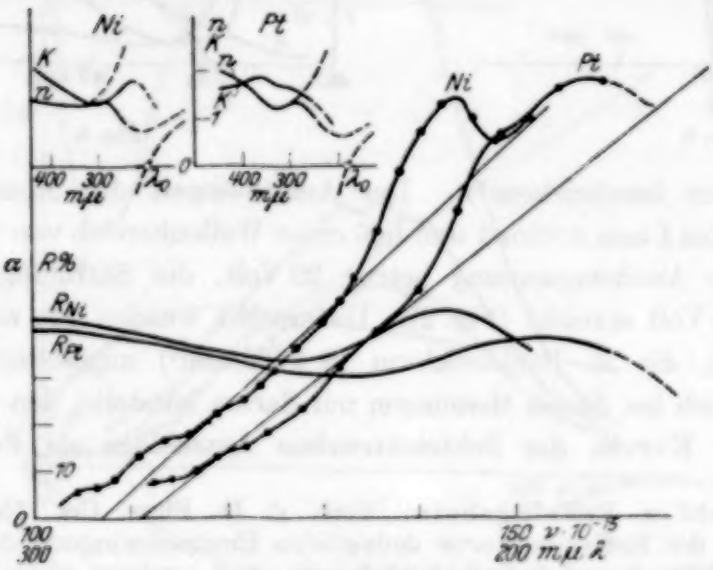



Fig. 6 und 7.

Die Kurven 4 bis 7 sind für dieselben Wellenlängen durchgemessen wie 1a (also für Distanzen von 3 : 5 mω) und genau nach der Lage der Punkte gezeichnet.

Metalls zu ermitteln. Es war nur erforderlich, daß der Zustand der Metalloberfläche während der Dauer einer Messung praktisch konstant blieb. Die Metallbleche wurden in trockenener Luft unter einem Glassturz auf-

bewahrt, vor jeder Benutzung nachpoliert (bzw. geschabt) und deren Oberfläche sorgfältigst mit Benzin, absolutem Alkohol und Äther gereinigt. Die Kontrollversuche ergaben eine gute qualitative Übereinstimmung der lichtelektrischen Kurven.

Die aufgenommenen Kurven (Fig. 3 bis 7) wurden zunächst auf gleiche einfallende Energie umgerechnet. Da die *Lichtenergiekurve* nicht direkt gemessen werden konnte (wegen unzureichender Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden optischen Meßanordnung), wurde sie indirekt mit Benutzung einer der Literatur entnommenen[1]), auf gleiche absorbierte Energie bezogenen lichtelektrischen Kurve für Ag (die als Funktion der Frequenz eine Gerade mit dem Schnittpunkt bei 297 mμ darstellt) zurückgerechnet (Fig. 1). Silber ist deshalb hierfür günstig, weil aus dem Verlauf der optischen Konstanten zu ersehen ist, daß im Bereich $\lambda = 300$ bis 200 mμ keine Eigenschwingung liegt, also auch keine lichtelektrische Selektivität zu erwarten ist. Zur Umrechnung auf gleiche absorbierte Energie mußten die in der Literatur angegebenen Daten für das Reflexionsvermögen der Metalle herangezogen werden (sie wurden der neuesten Auflage des „Kohlrausch" entnommen). Daß auf diese Weise zuverlässige Resultate erhalten wurden, ist daran zu erkennen, daß die so umgerechneten lichtelektrischen Kurven als Funktion der Frequenz den *geradlinigen* Anstieg des normalen Photoeffektes sehr gut wiedergeben. Hinsichtlich der Schnittpunkte dieser Geraden mit der Frequenzachse herrscht für Pt und Ni mit anderweitigen Messungen Übereinstimmung[1]), für Au ist dieser Schnittpunkt etwas langwelliger.

Eine Untersuchung dieser Metalle im *polarisierten* Licht konnte bisher infolge der starken Lichtschwächung durch den Polarisator noch nicht mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden, doch scheinen wenigstens beim Zn dieselben Verhältnisse vorzuliegen, wie dies schon beim Ca von Pohl und Pringsheim festgestellt worden ist.

*Diese Ergebnisse können somit als ein neuer Beweis für die in der ersten Mitteilung aufgestellte Behauptung, daß das Vorhandensein von Eigenschwingungen einen in unmittelbarer Nähe ihrer spektralen Lage auftretenden selektiven äußeren lichtelektrischen Effekt bedinge, angesehen werden.*

Wie in der vorigen Mitteilung gebührt auch an dieser Stelle den Herren Prof. Dr. E. Lohr und Dr. Cl. Schaefer mein verbindlichster Dank.

*Brünn*, Phys. Institut d. Deutschen Techn. Hochschule, Dezember 1932.

[1]) Nach den Messungen von S. Werner, Upsala Univ. Arsskr. 1914; siehe B. Gudden, l. c. S. 28.

(Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem.)

# Zur Festigkeit des Vielkristalls.

Von **W. Kuntze** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1933.)

**Aus Festigkeits- und Dehnungsversuchen mit ungleichmäßig gestalteten Versuchskörpern, die einen räumlichen Spannungszustand erzeugen, wird das unterschiedliche Verhalten des vielkristallinen Werkstoffs gegenüber dem Einkristall dargestellt. Die Ergebnisse lassen den Schluß als berechtigt erscheinen, daß die Festigkeitshypothesen der elastischen Kontinua auf vielkristalline Stoffe ohne gleichzeitige Berücksichtigung der Trennungskohäsion nicht zu übertragen sind.**

Ungleichförmige Gestaltung erzeugt an Körpern einen räumlichen Spannungszustand. Durch elastische Querdehnungsmessungen lassen sich die räumlichen Kräfte bei bestimmter Gestaltsgeometrie der Proben feststellen[1]). Bei gleichzeitiger Ermittlung der Festigkeit[2]) läßt sich dann auch die funktionale Abhängigkeit derselben von den räumlichen Spannungen oder von Normal- und Schubspannung in den banalen Gleitflächen ergründen[3]).

Ein Beispiel gibt Fig. 1. Der Schubwiderstand $\tau$ ist hiernach im Gegensatz zu den von Polany und Schmid gemachten Feststellungen am Einkristall nicht konstant, sondern nimmt mit Zunahme der Normalspannung $\sigma_N$ ab. Die physikalische Deutung dürfte darin gefunden werden, daß bei der Beanspruchung des Vielkristalls gleichzeitig manche Kristalle auf Spalten, die anderen auf Gleiten beansprucht werden (Fig. 2), und die Spaltungen um so mehr Einfluß auf den Schubwiderstand gewinnen, je mehr sich die, unter dem Gleitwinkel $\varphi$ zur Stabachse liegende banale

[1]) In einer früheren Abhandlung (ZS. f. Phys. **72**, 785—792, 1931) wurden die ersten Querdehnungsmessungen an gekerbten Rundstäben veröffentlicht. Die dort erfolgte Auswertung der Versuche, mit welcher eine sehr dünne Querschnittsscheibe im gefährlichen Querschnitt als linear beansprucht angenommen wurde und die räumlichen Kräfte als Reaktionen eingeführt wurden, läßt sich in ihrer Schlußfolgerung über den reaktionären Spannungszustand nicht aufrecht erhalten. Durch ergänzende Versuche bei verfeinerter Apparatur konnte eine, sich mit der Elastizitätstheorie unmittelbar vertragende Auswertung gewonnen werden. Vgl. hierüber Fußnote 3.

[2]) W. Kuntze, ZS. f. Phys. **74**, 45—65, 1932.

[3]) W. Kuntze, Kohäsionsfestigkeit. Berlin, Julius Springer, 1932, und Mitt. deutsch. Mat.-Prüf.-Anst. Sonderh. XX.

Gleitfläche quer zur Zugkraft einstellt. Das ist bei Zunahme der Querkräfte der Fall. Im Grenzfall tritt Trennung in der banalen Gleiftläche unter ihrer

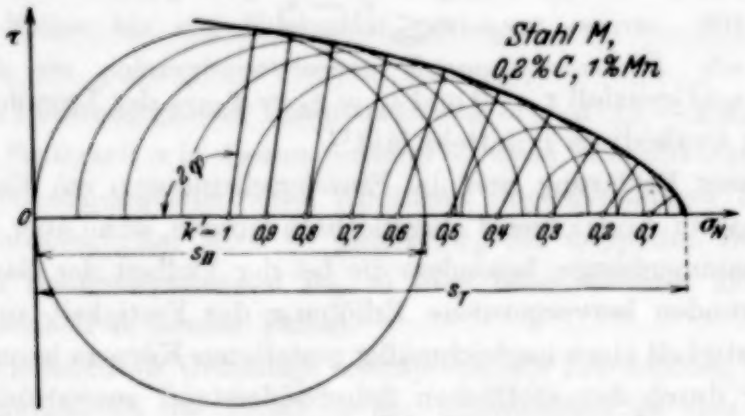



Fig. 1.

Abhängigkeit des Schubwiderstandes $\tau$ von der Normalspannung $\sigma_N$, entwickelt aus der Hüllkurve um die Mohrschen Spannungskreise. Für jeden Wert von $k' = 1 - \frac{s_3}{s_1}$ ist der Kreisdurchmesser gleich der größten Hauptspannungsdifferenz $s_1 - s_3$. Der Kreismittelpunkt hat die Abszisse $(s_1 + s_3)/2$. Gleitwinkel zwischen Richtung der Gleitebene und der größten Hauptspannung $s_1$ ist $\varphi$. Werkstoffkonstanten sind: Trennfestigkeit $s_T$, effektive Zugfestigkeit $s_{II}$ und Zugfestigkeit $\sigma_B$. Werkstoff: Siemens-Martinstahl.

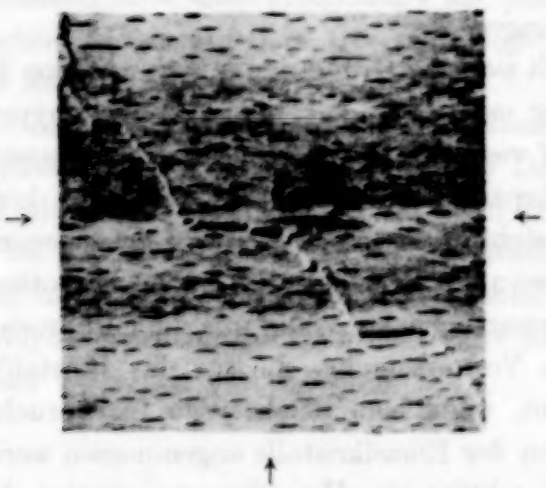


Fig. 2.

Darstellung einer von Spaltungen unterbrochenen „banalen", d. h. den ganzen Körper durchdringenden Gleitfläche an einem gedrückten Würfel aus getrocknetem Buchenholz. Die geschichtete Struktur des Holzes, welche dem anisotropen Aufbau des Kristalles ähnelt, erlaubt eine analoge Darstellung der mikroskopischen Vorgänge im Kristall.

Normalspannung $\sigma_N$ beim Gleitwinkel $\varphi = 90^0$ ein. Es ist dann die kleinste Hauptspannung $s_3$ (in der Querrichtung) gleich der größten Hauptspannung $s_1$. Da der Schubwiderstand

$$\tau \leqq \frac{s_1 - s_3}{2}$$

ist, so wird im Grenzfall $\tau = 0$ und $s_1 = s_3 = \sigma_N =$ der Trennfestigkeit $s_T$, welche sich methodisch ermitteln läßt[1]).

Mit dieser Erklärung sind die Einzelerscheinungen am Einkristall in die Vorgänge im Konglomerat eingeflochten worden, ohne aber die quantitativen Zusammenhänge, besonders die bei der Vielheit der Bausteine aus anderen Gründen hervorgerufene Erhöhung der Festigkeit zu berühren.

Die Festigkeit eines ungleichmäßig gestalteten Körpers kann nun nicht unmittelbar durch den stofflichen Schubwiderstand ausgedrückt werden, sondern $\tau$ wird lokal an der Stelle konzentrierter Anspannung überwunden und die mittlere Festigkeit des Körpers ist geringer. Mit dieser rein stofflichen Auffassung des Schubwiderstandes ist dieser immer noch als eine für das Konglomerat charakteristische Größe aufzufassen und nicht etwa im Sinne von Griffith und Smekal auf atomare Verhältnisse analysiert worden. Auch der Gleitvorgang entwickelt sich lokal und bildet sich erst in der Folge zur durchlaufenden banalen Gleitfläche aus; eine Erscheinung, die ja in der kristallinen Gleitfläche ebenfalls beobachtet wurde[2]).

Wir finden also unter atomaren, mikroskopischen und makroskopischen Verhältnissen immer den gleichen Vorgang: Eine *nacheinander* auftretende Lösung der Bindungen.

Weiterhin läßt sich auf Grund der experimentellen Ergebnisse eine Betrachtung darüber anstellen, ob die Festigkeitshypothesen elastischer Kontinua sich auf vielkristalline Stoffe übertragen lassen. Die Hypothese konstanter Schubspannung ebenso wie diejenige konstanter Gestaltsänderungsenergie steht zu dem in Fig. 1 wiedergegebenen Schubspannungsgesetz von vornherein im Widerspruch. Jene Hypothesen schließen den Einfluß der Trennungskohäsion völlig aus dem Rahmen ihres Gültigkeitsbereichs aus, eine Voraussetzung, die für das Kristallkonglomerat nicht berechtigt erscheint, wenn eine gleichzeitige Inanspruchnahme der Spalt- und Gleitkonstanten der Einzelkristalle angenommen werden muß. Größere Wahrscheinlichkeit scheint eine Hypothese konstanter elastischer Dehnung zu haben. Es ergab sich nämlich, daß für Stahl mit der elastischen Dehnungs-

[1]) Siehe Fußnote 3, S. 80.
[2]) W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135—150, 1932.

zahl $\alpha = 47{,}4 \cdot 10^{-6}$ mm²/kg und der Poissonschen Konstanten $\mu = 0{,}26$ die elastische Dehnung für den Grenzfall des polarsymmetrischen Spannungszustandes ($s_1 = s_2 = s_3$; $\tau = 0$) fast genau gleich derjenigen des linearen Spannungszustandes ($s_2 = s_3 = 0$; $\tau = s_1/2$) war, wenn die Anspannung in beiden Fällen bis zur Höchstlast gesteigert wurde. Mit $\mu = 0{,}25$ ist nämlich im polarsymmetrischen Spannungszustand die elastische Dehnung in Richtung größter Hauptspannung $= \alpha \cdot \sigma \cdot (1 - 2\,\mu) = \alpha \cdot \sigma/2$: und da die Festigkeit $\sigma$ in diesem Zustand — wenn Komplikationen infolge einer Vorverfestigung oder eines Einflusses ungleichmäßiger Spannungsverteilung ausgeschaltet seien — gleich $2\sigma_B$ der doppelten Zugfestigkeit im linearen Spannungszustand ist, so folgt ohne weiteres die elastische Dehnungsgleicheit in beiden Fällen.

Diese vielleicht als Grundlage anzusprechende Erscheinung ist insofern sehr anschaulich, als die Trennung der Stoffteilchen an eine bestimmte Vergrößerung des Atomabstandes gebunden wäre. Daß man von dem ehemaligen Standpunkt, die größte elastische Dehnung für das Versagen haftbar zu machen, wieder gewichen ist, liegt wohl an der schwierigen Verwirklichung dieser Hypothese für praktische Verhältnisse. Eine Verschleierung tritt vor allem bei plastischer Vorverformung oder einer Kaltverformung bis zum kritischen Versuchswert (Höchstlast) und bei ungleichförmiger Gestaltung des Versuchskörpers hinzu. Hinsichtlich des Fließbeginns ist der kritische Versuchswert (Streckgrenze) infolge des inhomogenen Aufbaues kristalliner Stoffe quantitativ nicht eindeutig zu definieren, wenn man nämlich die Streckgrenze des Vielkristalls als partielle Kohäsionsüberwindung betrachtet, deren anteilige Querschnittsgröße innerhalb des Gesamtquerschnitts man nicht kennt.

Nimmt man — abgesehen von genannten Verschleierungen, die vielleicht auch gesetzmäßiger Natur sein werden — die Dehnungshypothese als eine Basis an, so gilt sie aber im Gegensatz zur alten Dehnungshypothese von St. Venant, bei welcher Zug und Druck als gleich wirksam gelten, in Übereinstimmung mit der Griffithschen Festigkeitshypothese spröder Stoffe nur für die Zugbeanspruchung. Und das ist der Sinn des Einflusses der Kohäsion auf die Festigkeit von Körpern.

# Eine neue Methode zur Bestimmung des Emanationsgehaltes der Atmosphäre und ihre Anwendung zur Untersuchung der Zusammenhänge mit den meteorologischen Faktoren und des Einflusses des Emanationsgehaltes der Atmosphäre auf die Messungen der Ultrastrahlung[1]).

Von **W. Messerschmidt** in Halle (Saale).

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1933.)

**Es wird eine Methode zur Bestimmung des Emanationsgehalts der Atmosphäre beschrieben, die auf einer direkten Leitfähigkeitsmessung der in einer Ionisationskammer komprimierten Außenluft beruht. Die Aufnahme von Meßpunkten kann in Abständen von 2 Stunden erfolgen. Die Apparatur wird mit einem Normalpräparat geeicht. Die verwandte Meßgenauigkeit beträgt etwa $\pm 20 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³. — Sämtliche Messungen wurden in Halle ausgeführt. Sie zeigen einen täglichen Gang des Emanationsgehalts, der der Temperaturwelle entgegengesetzt ist. Er findet in den thermischen Konvektionsströmungen der Atmosphäre seine Erklärung. Die Schwankungsgröße des Emanationsgehalts entspricht der täglichen Amplitude der Temperatur, somit also auch dem Witterungscharakter. — Der jährliche Durchschnitt beträgt etwa $300 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³. Ein Maximum tritt in den Monaten April und Mai ein, das durch das Auftauen und allmähliche Austrocknen des Erdbodens bedingt ist. — Bei fallendem Luftdruck ohne Niederschläge steigt der Emanationsgehalt an, er sinkt dagegen bei einsetzendem Regen. Mit zunehmendem Luftdruck und Besserung der Wetterlage wächst der Emanationsgehalt. — Größere Windgeschwindigkeiten haben durch schnelleres Vermischen der Luftschichten eine Abnahme des Emanationsgehalts zur Folge. Seeluft ist emanationsärmer als Kontinentalluft. — Ein Einfluß der Luftfeuchtigkeit besteht nicht. — Zwischen den Höhen von 18 und 37 m über dem Erdboden ist kein Unterschied in der Emanationskonzentration festzustellen. — Bei ungeschützter Aufstellung einer dünnwandigen Ionisationskammer für Ultrastrahlungsmessungen ist der Einfluß des Emanationsgehalts der Atmosphäre nicht zu unterschätzen. Die Beobachtungen der Ultrastrahlung in Halle werden bei den kleinen Panzeröffnungen nicht beeinträchtigt.**

## Einführung.

Es gibt bisher zwei am meisten angewandte und erprobte Methoden zur Bestimmung des Emanationsgehaltes der Atmosphäre[2]). Die erste beruht auf dem Niederschlagen der positiv geladenen Zerfallsprodukte der radioaktiven Elemente an negativen Leitern, während man bei der zweiten

[1]) Hallesche Dissertation.

[2]) St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität. 1927. S. 574ff.

die Emanation in absorbierenden Stoffen anreichert oder sie mit flüssiger Luft ausfriert. Beide Verfahren haben Nachteile; das erste liefert nur relative Werte, das zweite stellt einen langdauernden Arbeitsgang für jeden Meßpunkt dar.

Mit der jetzt folgenden, in Halle entwickelten Methode wird der Emanationsgehalt der Atmosphäre durch Messung der Leitfähigkeit der Außenluft bestimmt[1]). In ähnlicher Weise hatten früher H. Mache und T. Rimmer[2]) und E. v. Schweidler[3]) Versuche gemacht, die aber wegen der ungeschützten Aufstellung der Ionisationskammer und wegen der geringen Elektrometerempfindlichkeit nur eine Ausmessung von stark emanationshaltiger Kellerluft zuließen.

## I. Apparaturbeschreibung und Meßmethode.

Die Apparatur war in einem Kellerraum des physikalischen Instituts aufgestellt. Ein kleiner Kompressor[4]) saugte die Außenluft durch ein Kupferrohr aus zwei verschiedenen Höhen je nach Wahl an. Die eine Ansaugstelle befand sich 2 m über dem Dach 18 m hoch, die andere am Institutsturm 37 m über dem Erdboden. Von einem Ansaugen aus Erdnähe wurde abgesehen, weil das Institut zu sehr von Gebäuden eingeschlossen ist, so daß hier die Meßbedingungen sicher nicht einwandfrei waren. Vor dem Kompressor lag zum Trocknen der Luft ein Chlorcalciumgefäß von etwa 1 Liter Inhalt. Zur Kontrolle einer guten Trocknung der Luft wurden in Vorversuchen drei Trockenrohre in die Saugleitung und eine Chlorcalciumkapsel in die Druckleitung gelegt. Während im letzten Rohre kein Wasser mehr abgeschieden wurde, enthielt die Kapsel noch drei Zehntel der mit dem Hygrometer bestimmten Wassermenge. Es erwies sich also als notwendig, die Luft nochmals in der Druckleitung zu trocknen. In der Ionisationskammer wird die Luft auf 20 Atm. Überdruck komprimiert. Die Kammer[5]) ist ein Stahlzylinder von 5 mm Wandstärke; der Inhalt beträgt 7,775 $\pm$ 0,02 Liter. Durch ein Drahtschutznetz $N$ wird ein Meßvolumen von 4,66 $\pm$ 0,02 Liter abgegrenzt (s. Fig. 1). Der Boden der Kammer ist mit einem Flansch angeschraubt und durch einen Bleiring gedichtet.

[1]) Vorbericht: W. Messerschmidt, Phys. ZS. **32**, 548, 1931.
[2]) H. Mache u. T. Rimmer, ebenda **7**, 617, 1906.
[3]) E. v. Schweidler, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **18**, 1, 1920.
[4]) Der Kompressor wurde aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft angeschafft.
[5]) Die Ionisationskammer ist ähnlich wie die von W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930 beschriebenen Kammern gebaut.

Die Isolatoren sind von Preßbernstein. Der Hauptisolator wird durch zwei Gummiringe abgedichtet und von einer Gegenmutter gehalten, während der Netzisolator mit Wachskolophonium eingekittet ist. Der zum Elektrometer führende Auffänger $A$ ist zur Erhöhung der Feldstärke geteilt; er führt elektrostatisch geschützt zum Elektrometer $E$, einem vereinfachten Duantenelektrometer[1]). Die abgeschiedenen Ladungen werden mit einer Kompensationsschaltung[2]) über das Schutznetz $N$ kompensiert, so daß die Elektrometerempfindlichkeit unberücksichtigt bleiben kann (Empfindlichkeit etwa 60000 EQ/mm). Die gemessene Ladung ist dann gegeben durch $C \cdot V$ ($C$ = Kapazität des Auffängers gegen das Netz, $V$ = Spannungsänderung am Netz durch den Kompensationswalzenwiderstand $K$). Die Hilfsspannungen lieferten Siemensanodenbatterien, die sich während der Messungen durch gute Konstanz auszeichneten. Zum Schutz gegen die Umgebungsstrahlung und gegen die weichen Streukomponenten der Ultrastrahlung war die Ionisationskammer allseitig mit 12 cm Blei abgeschirmt.

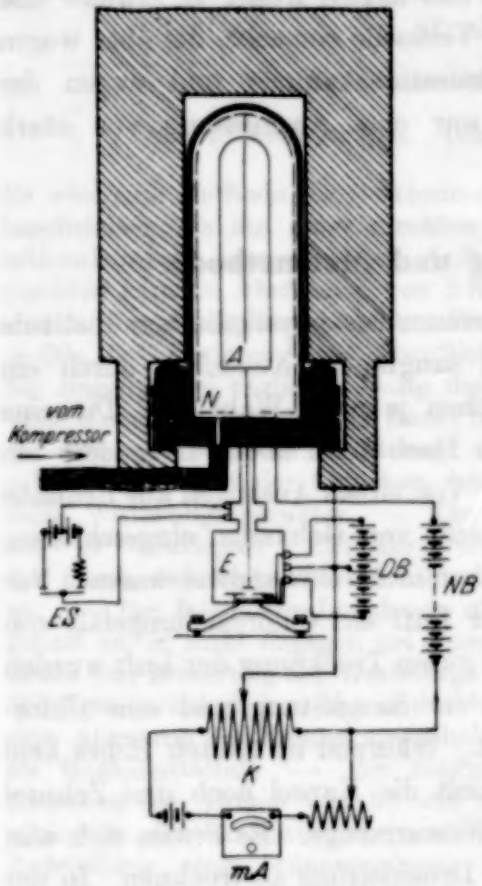



Fig. 1.

Schematischer Aufbau der Apparatur. $A$ Auffänger, $N$ Schutznetz, $E$ Elektrometer. $ES$ Erdschalter, $DB$ Duantenbatterie, $NB$ Netzbatterie, $K$ Kompensationswalze, $mA$ Milliamperemeter.

Der Ionisationsstrom setzt sich im wesentlichen aus den harten Komponenten der Ultrastrahlung und aus der Strahlung der Emanation und ihrer Folgeprodukte zusammen. Bei den Messungen kann es sich nur um die Emanation des Radiums handeln, da ja die Emanationen des Thoriums und Actiniums äußerst kurzlebig sind. Ihre Folgeprodukte sind stets an Staubteilchen gebunden, die in den Wattefiltern der Trockenvorlagen zurückbleiben. Das Fehlen dieser Elemente ist für das Ziel der Arbeit nicht von

[1]) G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 822, 1930; K. Engel u. W. S. Pforte, ebenda **32**, 81, 1931.

[2]) Vgl. G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

Bedeutung, denn ihr Gehalt in der Atmosphäre ist gegenüber der Radiumemanation nur klein[1]).

Die Hauptbeiträge zum Ionisationsstrome liefern die $\alpha$-Strahlen der Ra-Emanation, des RaA und des RaC'. Die $\beta$- und $\gamma$-Strahlen sind wegen der relativ kleinen Ionenmengen praktisch zu vernachlässigen. Das folgende Zerfallsprodukt RaD kommt infolge seiner großen Halbwertszeit von 18 Jahren für die Ionisation nicht mehr in Frage. Durch das Komprimieren wird die Reichweite der $\alpha$-Teilchen proportional dem Druck verkürzt, wodurch die Ionendichte bedeutend zunimmt; außerdem wird die Ionenwanderungsgeschwindigkeit kleiner, so daß aus diesen Gründen die Wiedervereinigung gefördert wird, wodurch der erreichte Sättigungsgrad erheblich zurückgeht. Dieser Vorgang wird in Kurve I in Fig. 2 veranschaulicht. Bei den Meßpunkten handelt es sich immer um die gleiche Emanationsmenge, während der Druck durch Zuleiten von inaktiver Preßluft erhöht wurde.

Der Ionisationsstrom steigt also wegen der mangelnden Sättigung trotz des Zuführens neuer Emanationsmengen beim Komprimieren von aktiver Außenluft bis auf 20 Atm. bei einer Netzspannung von 200 Volt nur noch wenig an. (Unter diesen Bedingungen erreichte Sättigung = 15%.) Eine Druckdifferenz von 25% ändert den Strom um 4%. Korrekturen der Gasmenge nach der Temperatur und dem Luftdruck des Meßraumes sind deshalb überflüssig. Der Wirkungsgrad der Apparatur erreicht bei 20 Atm. ein Maximum. Hierdurch ist ein bequemes Handhaben der Apparatur gewährleistet.

Es war bisher allgemein üblich, bei Emanationsmessungen erst drei Stunden zu warten, bis sich das radioaktive Gleichgewicht mit den Folgeprodukten eingestellt hat. Diese Maßnahme ist nicht nötig, da der Ionisationsstrom bereits nach zwei Stunden 96% seines Maximalwertes erreicht hat. Fig. 3 zeigt den radioaktiven Anstieg[2]). Die Berechnung der Kurven erfolgte unter der Annahme, daß die Zerfallsprodukte der Emanation bei der kleinen Feldstärke und den großen Drucken während der ersten

---

[1]) St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität 1927, S. 587. In Halle konnte durch Messungen, bei denen Zinkplatten durch Anlegen an ein hohes negatives Potential aktiviert wurden, festgestellt werden, daß der Gehalt an Thoriumzerfallsprodukten nur $^1/_{20}$ von denen des Radiums beträgt. Die Actiniumreihe konnte nicht nachgewiesen werden.

[2]) Zur Berechnung der Kurven wurden die Formeln K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Experimentalphys. XV, Radioaktivität, S. 661, und die Konstanten der Elemente St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität 1927, S. 466 entnommen.

Stunden im Gase suspendiert bleiben. Diese Voraussetzung fand bei den im nächsten Abschnitt zu beschreibenden Eichungen ihre Bestätigung. Durch die große elektrometrische Empfindlichkeit der Apparatur war es möglich, in Abständen von ein bis zwei Minuten fortlaufend Meßpunkte aufzunehmen. Die in zwei Versuchsreihen gefundenen Punkte sind in Fig. 3 in der Summenkurve eingezeichnet; hierin setzt sich jeder Punkt aus zehn Einzelmessungen zusammen. Die kleinen Abweichungen einiger Punkte sind erklärlich, weil das Einbringen der Emanation in die Ionisationskammer einige Minuten in Anspruch nimmt.

Eine Eichung mit einem Normalpräparat bietet den Vorteil, daß die Kenntnis sämtlicher Apparaturkonstanten unnötig ist. Das Präparat mit

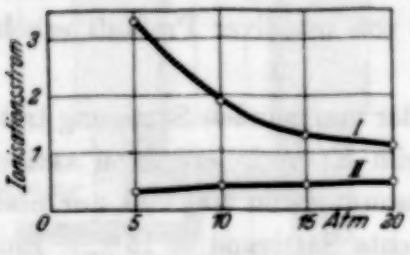



Fig. 2. Abhängigkeit der Ionisation vom Druck. I. für α-Strahlen, II. für den Restgang durch Ultrastrahlung.

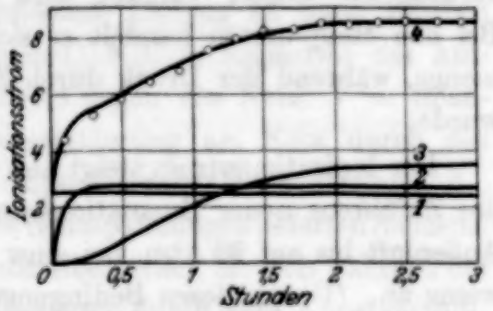



Fig. 3. Radioaktiver Anstieg. 1. Emanation. 2. Ra A. 3. RaC' 4. Em + Ra A + Ra C'.

einem Gehalt von $4{,}03 \cdot 10^{-9}$ g Ra stellte die „Physikalisch-Technische Reichsanstalt" in dankenswerter Weise zur Verfügung. Die Durchführung der Eichung geschah genau nach den Vorschriften von P. Ludewig und E. Lorenser[1]). Es war nur erforderlich, die Lösung auf 80 bis 90° C zu erwärmen, um eine vollständige Emanationsabgabe zu erhalten. Aus einer Stahlflasche wurde gealterte Preßluft bis auf 20 Atm. nachgefüllt. Auch die Luft zum Entemanieren des Präparates wurde der Stahlflasche entnommen. Der mittlere Fehler der Eichungen beträgt $\pm$ 1,3%. Nach jeder Eichung fand eine Bestimmung des durch die Ultrastrahlung hervorgerufenen Restganges statt (mittlerer Fehler $\pm$ 1,6%).

Zur Ausführung der Messung wird die Außenluft mit dem Kompressor in die Ionisationskammer bis auf 20 Atm. gedrückt. Nach 2 bis $2^1/_2$ Stunden erfolgt dann die elektrometrische Messung, deren Dauer 10 bis 20 Minuten beträgt. Darauf läßt man die Luft aus der Kammer ausströmen und komprimiert frische Außenluft. Da das Gefäß nicht nach der Messung evakuiert wird, muß der bleibende Rest an Luft bei der nächsten Messung berücksichtigt

[1]) P. Ludewig u. E. Lorenser, ZS. f. Phys. **13**, 284, 1923; **21**, 258, 1924.

werden. Außerdem ist noch eine Korrektion anzubringen, wenn die Luft länger als drei Stunden in der Kammer gestanden hat, ehe die Messung erfolgte. Der reziproke Wert der Zeit für eine bestimmte Aufladung ist ein relatives Maß für den Strom. Vermindert man den so gefundenen Stromwert um den durch den Restgang verursachten Ionisationsstrom, so erhält man eine Zahl für die Größe der vorhandenen Emanationsmenge, für die dann an Hand der Eichungen der absolute Betrag des Emanationsgehaltes der Atmosphäre eingesetzt werden kann.

Aus der statistischen Schwankung der Ultrastrahlung — der mittlere Anteil am gesamten Ionisationsstrom beträgt etwa 75% — und dem statistischen Zerfall der Emanation und ihrer Folgeprodukte ergibt sich eine Meßgenauigkeit von $\pm 20 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³ für die in der Atmosphäre vorhandene Emanationsmenge.

## II. Meßergebnisse.

### *1. Der tägliche Gang des Emanationsgehaltes der Atmosphäre.*

*a) Allgemeine Betrachtung.* Mit der Apparatur wurden von Oktober 1930 bis August 1931 zusammenhängende Meßreihen von insgesamt 704 Meßpunkten durchgeführt. Von Beginn der Messungen an zeigte sich ein starker täglicher Gang des Emanationsgehaltes der Atmosphäre, der im entgegengesetzten Sinne wie die tägliche Temperaturwelle verlief. Bereits 1913 hatten Wright und Smith[1]) festgestellt, daß in der Nacht der Emanationsgehalt größer als bei Tage ist. Das gleiche fand E. Schmid[2]) bei seinen Beobachtungen in Graz. Es sind unter den gesamten halleschen Messungen nur einige wenige Tage, an denen dieser charakteristische Verlauf nicht ausgeprägt ist; an ihnen fehlt aber auch durch Störungen der Wetterlage der tägliche Gang der Temperatur. Da einzig und allein der Erdboden als Quelle für die Emanation in Frage kommt, wird er durch seine Beschaffenheit, vor allem durch seine Feuchtigkeit die Emanationskonzentration ausschlaggebend bestimmen. Das Maximum der Emanation in den Morgenstunden und das Minimum am Nachmittage finden leicht durch die thermischen Konvektionsströmungen der Atmosphäre[3]) ihre Erklärung. Schon ein Temperaturgefälle von 1° C auf 100 m genügt, die Luftmassen in Bewegung zu setzen. Bei beginnender Erwärmung der Bodenluft wird also die Emanation aus Erdnähe mit nach oben geführt, so daß bis zum Tem-

[1]) I. R. Wright u. O. F. Smith, Phys. ZS. **15**, 31, 1914.
[2]) E. Schmid, Sitzungsber. d. Akad. Wien **140** [2a], 27, 1931.
[3]) Vgl. A. Defant, Handb. d. Experimentalphys. XXV [1], S. 70ff.

peraturmaximum in den Nachmittagsstunden der Emanationsgehalt abnimmt. Beim allmählichen Abkühlen nach Sonnenuntergang, das ohne Luftströmungen vor sich geht, bleiben die gleichen Luftmengen am Boden lagern und können sich dort mit Emanation anreichern. Der Zustand dauert so lange, bis durch neue Wärmezufuhr am anderen Morgen die Konvektion wieder beginnt. An Strahlungstagen bringen diese Strömungen die warme Bodenluft bis in Höhen von einigen Kilometern. Aber auch an trüben Tagen mit nur kleiner Temperaturwelle — so zeigen es die Versuche — muß eine Luftbewegung eintreten, die die emanationsreiche Bodenluft wenigstens aus Erdnähe entfernt. Sicher wird das Einsetzen der Konvektion in der Nähe des halleschen Instituts besonders begünstigt. In einer Entfernung von etwa 200 m fließt ein Nebenarm der Saale, dem in einer Breite von einigen hundert Metern mehrere Flußarme folgen. Da sich die Wasserflächen langsamer als der benachbarte Erdboden durch die Sonnenstrahlen erwärmen, so bilden sie immer Stellen, an denen die kalte Luft leicht herabsinken kann. Aus diesen Gründen ist die Konvektion in Flußnähe immer größer als über einer ausgedehnten Landfläche.

*b) Wetterlage und Emanationsgehalt.* Bevor die Einflüsse der einzelnen Witterungsfaktoren auf den Emanationsgehalt der Atmosphäre besprochen werden, sollen zunächst einige Meßreihen näher erläutern, wie die gesamte Wetterlage die Emanationskonzentration der Atmosphäre beeinflußt[1]).

14. bis 17. Oktober 1930 (Fig. 4). Auf einige trübe Tage mit Niederschlägen folgten schöne sonnige Herbsttage. Durch die Niederschläge zu Beginn des Monats war der Erdboden feucht, so daß er die gebildete Emanation nicht abgeben konnte. Infolge des einsetzenden Strahlungswetters mit einer Temperaturschwankung von etwa 12° C am Tage wurde der Boden rasch getrocknet. Jetzt konnten die Bodenkapillaren die Emanation ausatmen. Deshalb zeigten die Nächte verhältnismäßig hohe Werte. Durch die schnell fortschreitende Erwärmung in den Vormittagsstunden fiel der Emanationsgehalt stark ab und erreichte an jedem der vier Nachmittage den Wert Null.

10. bis 14. November 1930 (Fig. 5). An den ersten drei Tagen wechselte Sonnenschein mit Schauerregen; der 13. und 14. brachte zwar keine Niederschläge mehr, die Sonne kam aber überhaupt nicht zum Vorschein. Bei

[1]) Temperatur und Luftdruck wurden im physikalischen Institut registriert während alle übrigen meteorologischen Daten dem Verfasser in freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. P. Holdefleiss, dem Leiter der meteorologischen Station des landwirtschaftlichen Instituts der Universität Halle, zur Verfügung gestellt wurden.

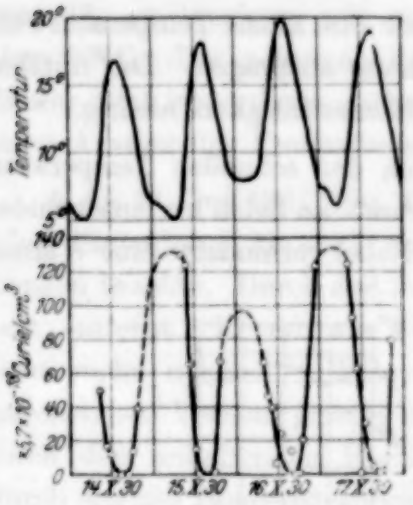



Fig. 4.

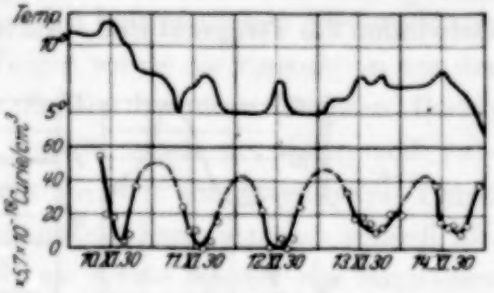



Fig. 5.

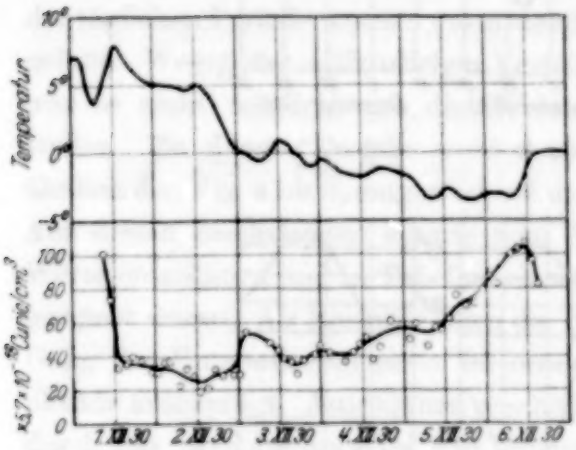



Fig. 6.

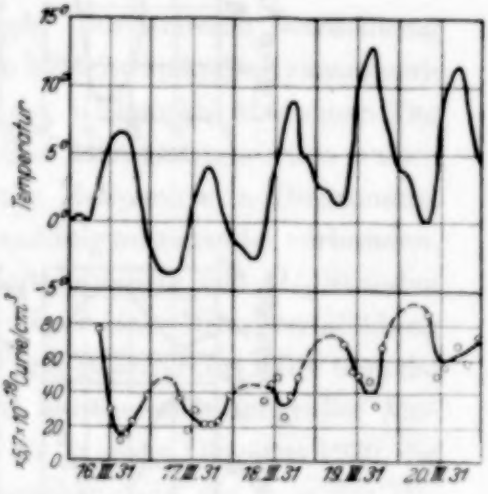



Fig. 7.

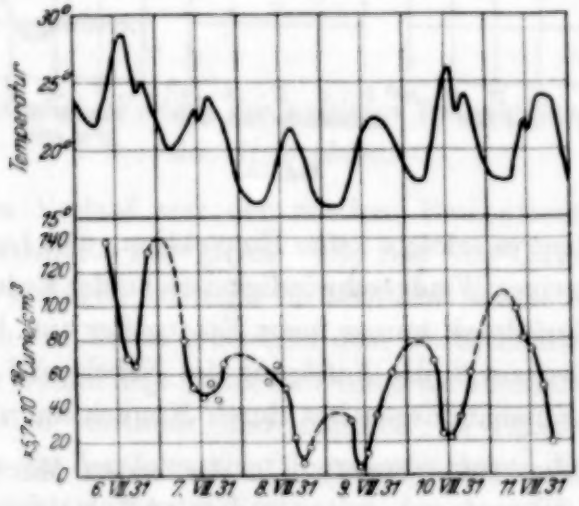



Fig. 8.

diesem unfreundlichen Wetter konnte sich nur eine kleine Temperaturwelle und damit eine geringe Emanationsschwankung ausprägen. Der mittlere Emanationsgehalt war entsprechend der Bodenfeuchtigkeit niedrig.

1. bis 6. Dezember 1930 (Fig. 6). Durch den schnellen Temperaturanstieg am 1. sank der Emanationsgehalt. Vom 2. an fielen bei einsetzenden Ostwinden die Temperaturen. Auftretender Nebel verhinderte eine Wärme-

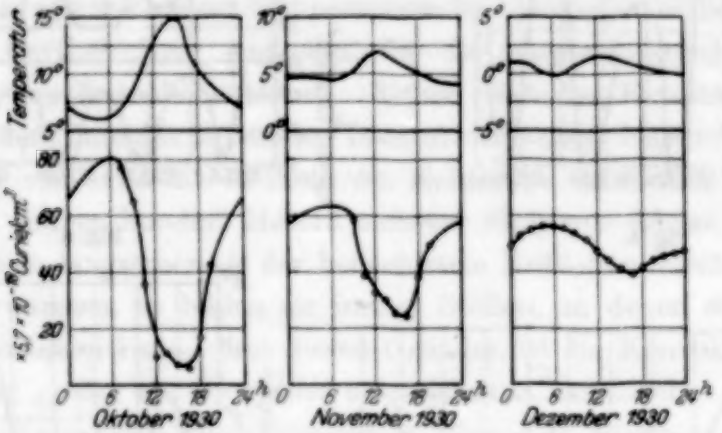



Fig. 9.

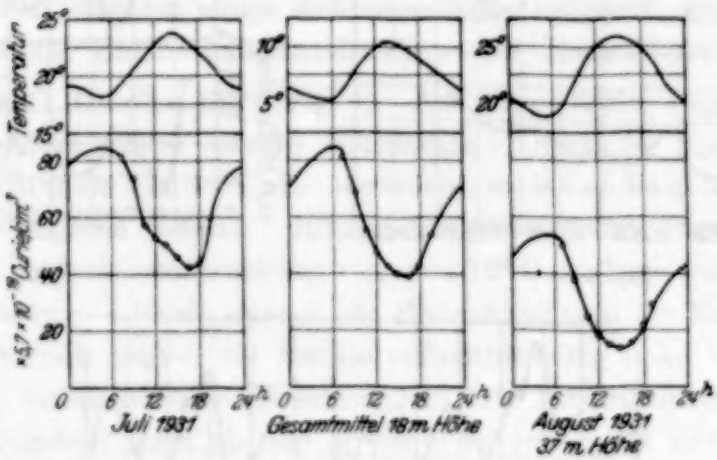



Fig. 10.

zufuhr zum Boden; es erfolgte keine Konvektion. Die Luft blieb daher begünstigt durch geringe Windgeschwindigkeiten an der Erde lagern und nahm bei sinkendem Luftdruck immer mehr Emanation auf, bis schließlich der Temperaturanstieg am 6. die Auflösung des Nebels und damit verbunden ein Sinken des Emanationsgehaltes durch Konvektion veranlaßte.

16. bis 20. März 1931 (Fig. 7). In der ersten Märzhälfte hatten die mittleren Tagestemperaturen immer unter 0° C gelegen. Erst die Tage

vom 12. an brachten mit großer Sonnenscheindauer Erwärmungen bis über 10° C. Der gefrorene Erdboden taute auf und trocknete langsam. Er war jetzt in der Lage, mehr Emanation abzugeben. So zeigten die Tage einen Anstieg des Emanationsgehaltes.

6. bis 11. Juli 1931 (Fig. 8). Die ersten Julitage waren sehr warm. Es folgte Eintrübung, die am 7. und 8. Regen mit beträchtlichen Niederschlagsmengen brachte. Durch den fallenden Regen wurde die Emanation aus der Luft entfernt. Ebenso war eine neue Zufuhr bei dem feuchten Boden nicht mehr möglich. Während also der 6. einen der Jahreszeit entsprechenden Verlauf gezeigt hatte, sank an den folgenden zwei Tagen durch den anhaltenden Regen die Emanationskonzentration schnell ab. Durch erneute Sonnenstrahlung vom 9. an setzte wieder ein langsamer Anstieg ein.

*c) Mittelwertsbildung der täglichen Periode.* Zur weiteren Betrachtung der täglichen Periode wurden die Meßreihen in Mittelwertskurven zusammengefaßt. Wegen der willkürlichen Verteilung der Meßpunkte über einen Tag war es nicht möglich, aus den Werten selbst Mittelwertstabellen aufzustellen. Zu diesem Zwecke wurden sämtliche Meßpunkte in Diagramme, ähnlich den Fig. 4 bis 8, eingezeichnet und geradlinig miteinander verbunden. Aus diesen Zeichnungen konnte man für Zeitabschnitte von $1^1/_2$ Stunden Werte entnehmen und in Tabellen einsetzen, die zu einer Mittelwertsbildung geeignet waren. Als Beispiele seien die Fig. 9 und 10 angeführt. Der tägliche Gang des Emanationsgehaltes ist immer mit annähernd gleichgroßer Amplitude ausgeprägt. Ausnahmen machen nur die Tage des Oktobers 1930, die durch das Strahlungswetter vom Mittel abweichen, und die Tage des Dezembers 1930, an denen durch den herrschenden Nebel die Konvektion an einigen Tagen ausblieb.

### *2. Der jährliche Verlauf des mittleren Emanationsgehaltes der Atmosphäre.*

Im jährlichen Verlauf war der mittlere Emanationsgehalt während der kalten Wintermonate fast gleich. Die Zeit von Oktober bis Februar brachte nur einen geringen Anstieg. Im März trat wieder ein kleiner Rückgang ein, trotzdem der Monat gegenüber dem Durchschnitt arm an Niederschlägen war. Der Grund liegt darin, daß durch die allmähliche Temperaturzunahme der Boden auftaute und dadurch an Feuchtigkeit gewann. Die größere Wärme in den folgenden Monaten trocknete die Erde nach und nach aus und erleichterte so der Emanation den Austritt aus den Boden-

kapillaren. Die Monate Juni und Juli zeigten infolge zahlreicher Niederschläge einen Abfall. Außerdem hatte die Erde ihren Emanationsvorrat verausgabt und konnte nur noch die jedesmal neu gebildete Emanation abgeben.

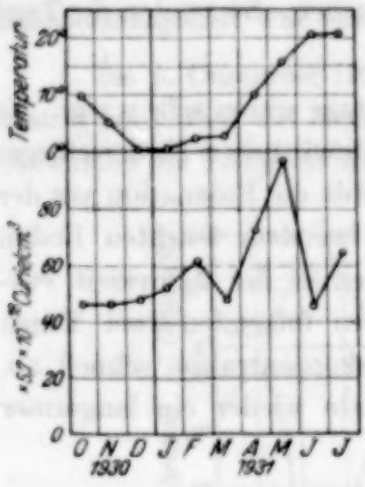



Fig. 11.

Zur Untersuchung des Einflusses der einzelnen Witterungsfaktoren auf den Emanationsgehalt wurde für jeden Tag die mittlere Konzentration für die Zeit von 9 bis $19^1/_2$ Uhr berechnet, weil in diesen Stunden immer Messungen vorgenommen wurden. Die Angaben enthalten also nicht einen täglichen Mittelwert, da in ihnen die Nachtstunden unberücksichtigt sind. Die Werte sind daher für ein Tagesmittel etwas zu klein. Ebenso sind die Angaben über Luftdruck, Luftfeuchtigkeit, Windrichtung und -stärke in einem Mittelwert zusammengefaßt. Nur so ist es möglich, Fehlschlüsse zu vermeiden.

### *3. Einfluß von Luftdruckänderungen auf den Emanationsgehalt der Atmosphäre.*

Es ist eine allgemeine Annahme, daß bei sinkendem Luftdruck sich die Bodenkapillaren öffnen und eingeschlossene Luft und damit auch Emanation ausatmen. Dieser Schluß ist aber nur bedingt von Richtigkeit, solange keine wesentliche Änderung der Wetterlage eintritt. Dieser Fall konnte an drei Meßreihen nachgewiesen werden.

Tabelle 1.

Zunahme des Emanationsgehalts bei sinkendem Luftdruck.

| Luftdruck: mm Hg. | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 3. bis 6. Dezember 1930 . . | 770 | 768 | 763 | 757 |
| 21. bis 24. Januar 1931 . . . | 764 | 761 | 753 | 741 |
| 25. bis 28. März 1931 . . . . | 770 | 770 | 764 | 758 |
| Mittelwert . . . . . | 768 | 766 | 760 | 752 |
| Emanation: $\times 5{,}7 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³. | | | | |
| 3. bis 6. Dezember 1930 . . | 43 | 46 | 62 | 94 |
| 21. bis 24. Januar 1931 . . . | 40 | 46 | 55 | 56 |
| 25. bis 28. März 1931 . . . . | 32 | 28 | 26 | 43 |
| Mittelwert . . . . . | 38 | 40 | 46 | 64 |

Anders ist es, wenn bei fallendem Barometer die Wetterlage umschlägt und eine Verschlechterung mit Niederschlägen eintritt. Dann wird die Feuchtigkeit des Bodens größer, die eine weitere Emanationsabgabe unterdrückt.

Aus gleichen Gründen wird bei steigendem Luftdruck und eintretender Wetterbesserung mit zunehmenden Temperaturen der Erdboden wieder ausgetrocknet, wodurch sich der Emanationsgehalt vergrößert.

Tabelle 2.

Abnahme des Emanationsgehalts bei sinkendem Luftdruck und bei Niederschlägen.

Luftdruck: mm Hg.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 19. bis 21. November 1930 . . | 752 | 752 | 744 |
| 6. bis 8. Juli 1931 . . . . . | 752 | 749 | 748 |
| Mittelwert . . . . . | 752 | 750 | 748 |

mm Niederschläge:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 19. bis 21. November 1930 . . | 11 | 6 | 20 |
| 6. bis 8. Juli 1931 . . . . . | 7 | 20 | 17 |
| Mittelwert . . . . . | 9 | 13 | 19 |

Emanation: $\times 5{,}7 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 19. bis 21. November 1930 . . | 55 | 29 | 22 |
| 6. bis 8. Juli 1931 . . . . . | 99 | 55 | 40 |
| Mittelwert . . . . . | 77 | 42 | 31 |

Tabelle 3.

Zunahme des Emanationsgehalts bei steigendem Luftdruck.

4. bis 7. November 1930.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Luftdruck: mm Hg . . . . . | 743 | 751 | 753 | 756 |
| Emanation: $\times 5{,}7 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³ . | 46 | 58 | 90 | 133 |

### *4. Windrichtung und -stärke.*

Mit Sicherheit konnte gefunden werden, daß Windrichtung und -stärke den Emanationsgehalt beeinflussen. Die Windgeschwindigkeit fördert das Vermischen der bodennahen Luftschichten mit den höheren und bewirkt so ein schnelleres Entfernen der Emanation aus Erdnähe. Diese Erscheinung wird bei Windstille und größeren Windgeschwindigkeiten recht deutlich.

Tabelle 4.
Emanation und Windstärke.

| Windstärke: Beaufortskale . . . . . | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 und mehr |
|---|---|---|---|---|---|
| Zahl der Beobachtungstage . . . . . | 5 | 32 | 24 | 15 | 15 |
| Emanation: $\times 5{,}7 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³ . . | 64 | 48 | 49 | 51 | 39 |

Durch die Windrichtung sind Aussagen über die Herkunft der eintreffenden Luftmassen möglich, ob es sich um Land- oder Seeluft handelt. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die Windrichtungen in zwei Gruppen geteilt. Die erste Gruppe umschließt die Richtungen von West bis Nordost, also die ankommende Seeluft, die zweite enthält die Richtungen von Südwest bis Ost. Wie Tabelle 5 zeigt, ist die Kontinentalluft um etwa 50% reicher an Emanation als die Seeluft, die wegen des kürzeren Aufenthaltes über dem Festlande nur eine kleinere Emanationsmenge aufnehmen konnte. So wurde auch bei Südwind am 7. November 1930 das Maximum mit $1290 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³ gemessen.

Tabelle 5.
Emanation und Windrichtung.

| Windrichtung . . . . . | West bis Nordost | Südwest bis Ost |
|---|---|---|
| Emanation: $\times 5{,}7 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³ . | 40 | 59 |

*5. Einfluß der absoluten und relativen Luftfeuchtigkeit.*

Zwischen relativer Luftfeuchtigkeit und dem Emanationsgehalt besteht kein Zusammenhang. Dagegen haben absolute Luftfeuchtigkeit und Emanation den gleichen Gang. Dieser Einfluß ist aber nur vorgetäuscht, weil die absolute Luftfeuchtigkeit bei steigenden Temperaturen im Verlauf der Jahreszeiten durch Erhöhung des Dampfdruckes zunimmt. Beide

Tabelle 6.
Emanation und Luftfeuchtigkeit.
a) Relative Feuchtigkeit.

| Prozente . . . . . | 0—60% | 61—70% | 71—80% | 81—90% | 91—100% |
|---|---|---|---|---|---|
| Zahl der Beobachtungstage | 11 | 18 | 45 | 23 | 7 |
| Emanation: | | | | | |
| $\times 5{,}7 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³ . | 41 | 57 | 47 | 52 | 53 |

b) Absolute Feuchtigkeit (g Wasser/m³).

| g Wasser/m³ . . . . . | 0—2,5 | 2,6—5,0 | 5,1—7,5 | 7,6—10 | 10 u. mehr |
|---|---|---|---|---|---|
| Zahl der Beobachtungstage | 4 | 50 | 32 | 18 | 6 |
| Emanation: | | | | | |
| $\times 5{,}7 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm³ . | 39 | 43 | 54 | 62 | (54) |

Erscheinungen, die Erhöhung der absoluten Feuchtigkeit wie des Emanationsgehaltes, sind durch die zunehmende Wärme bedingt; daher besteht zwischen ihnen selbst kein Zusammenhang.

### *6. Abhängigkeit des Emanationsgehaltes von der Höhe über dem Erdboden.*

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Emanationsgehaltes von der Höhe wurde die Ansaugleitung der Apparatur über den Institutsturm hinaus bis zu einer Höhe von 37 m über dem Erdboden verlängert. Die Messungen ergaben, daß der tägliche Gang in gleicher Weise wie in 18 m Höhe vorhanden ist. Eine Bestimmung der Höhenabhängigkeit war deshalb erst bei jedesmaligem Vertauschen der Ansaugstellen für die zeitlich aufeinanderfolgenden Messungen möglich. Die Mittelwertsbildung von je 12 Werten brachte keinen Unterschied zwischen 37 und 18 m Höhe. Dieses Ergebnis war nach den Berechnungen von Priebsch[1]) zu erwarten. Die Messungen von E. Schmid (l. c.) schienen die von W. Schmidt[2]) 1926 aufgestellte Theorie, die inzwischen durch die Arbeit von Priebsch richtiggestellt ist, zu bestätigen. Leider sind diese Beobachtungen zu einer Lösung der Frage nicht geeignet, weil die einzelnen Messungen immer in gleicher Reihenfolge (gleiche Höhen zu gleichen Tageszeiten) vorgenommen wurden, so daß im Mittel das Ansaugen aus der Höhe von 2 m gegen 10 Uhr, von 13 m gegen 12 Uhr und von 50 m gegen 14 Uhr erfolgte. Unter diesen Vorbedingungen muß sich stets der tägliche Gang der Emanationskonzentration überlagern, der die Größe eines vorhandenen Effektes stark beeinträchtigt. Die Beobachtungen von Wigand in Halle[3]) aus dem Jahre 1924 zeigten vielmehr, daß unter Umständen bis in eine Höhe von 1000 m eine Konzentration von $200 \cdot 10^{-18}$ Curie/cm$^3$ vorhanden sein kann, die in ihrer Größenordnung mit dem für Halle gefundenen Mittelwert gut übereinstimmt.

### *7. Emanationsgehalt der Atmosphäre und Ultrastrahlung.*

Das Ziel dieser Arbeit war eine Klärung der Frage, ob die in der Atmosphäre vorhandenen Emanationsmengen auf die Messungen der Ultrastrahlung einen störenden Einfluß haben können. Die $\alpha$- und $\beta$-Strahlen der Emanation und ihrer Folgeprodukte werden schon in der Luft selbst absorbiert, während die $\gamma$-Strahlen (vor allem die des RaC) mit ihrer großen Durchdringungsfähigkeit in die Ionisationskammer gelangen. Für eine

[1]) J. Priebsch, Phys. ZS. **32**, 622, 1931.
[2]) W. Schmidt, ebenda **27**, 371, 1926.
[3]) A. Wigand, ebenda **25**, 684, 1924.

dünnwandige Kammer, die mit Luft von Normaldruck gefüllt ist, läßt sich die Größe des Effektes folgendermaßen berechnen: Die Strahlungskammer ist nach allen Seiten hin frei in Bodennähe aufgestellt; sie erhält die Einstrahlung aus der gesamten Himmelshalbkugel. Der Ionisationsstrom beträgt dann ausgedrückt in Ionenpaaren/cm³ sec

$$= 2\pi\varrho \cdot K \int_0^\infty e^{-\mu r}\, dr = \frac{2\pi\varrho K}{\mu}\ ^{1}).$$

Hierin bedeuten: $\varrho$ Konzentration der Emanation (Curie/cm³), jährlicher Mittelwert für Halle $3 \cdot 10^{-16}$ Curie/cm³; $\mu$ = Absorptionskoeffizient der RaC-$\gamma$-Strahlen in Luft $= 5 \cdot 10^{-5}$ cm$^{-1}$; $K$ = Evesche Zahl, die Anzahl Ionenpaare, die im Abstand von 1 cm von 1 g Radium in 1 cm³ Luft von Normaldruck in 1 sec gebildet werden, $= 5 \cdot 10^{9}\, J$/cm³ sec. Setzt man diese Werte ein, dann ist

$$\frac{2\pi \cdot 5 \cdot 10^{9} \cdot 3 \cdot 10^{-16}}{5 \cdot 10^{-5}} \sim 0{,}18\, J/\text{cm}^3\,\text{sec}.$$

Die mittlere beobachtete Intensität der Ultrastrahlung beträgt im Meeresniveau etwa 1,5 $J$. Der Einfluß der Emanation in der Atmosphäre mit 0,18 $J$ oder 12% ist also bei einer derartigen Versuchsanordnung auf keinen Fall zu vernachlässigen.

Ist die Ionisationskammer ohne jede Bleiabschirmung aufgestellt, so tritt noch die radioaktive Strahlung des Erdbodens und die Streustrahlung der Ultrastrahlung an der Umgebung hinzu. Hieraus geht klar hervor, daß mit wenig abgeschirmten Ionisationskammern in Bodennähe die Messung der Ultrastrahlung erschwert, wenn nicht sogar unmöglich gemacht wird. Der große Einfluß der radioaktiven Strahlung ist bei den oft unternommenen Ballonaufstiegen immer beobachtet worden[2]). Beim Aufstieg nimmt der Ionisationsstrom bis in eine Höhe von etwa 400 m ab, weil die Menge der radioaktiven Stoffe geringer wird und weil die Erdstrahlung durch die dazwischenliegende Luftschicht allmählich absorbiert wird. Erst in größeren Höhen beginnt der Ionisationsstrom durch die Wirkung der Ultrastrahlung zuzunehmen.

Für die in Halle (110 m über dem Meere) aufgestellte Ultrastrahlungsapparatur ist der Effekt bedeutend kleiner, weil die Ionisationskammern sehr geschützt angeordnet sind. Die radioaktive Strahlung muß vor dem

---

[1]) Vgl. St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität 1927, S. 603.
[2]) V. F. Hess, Phys. ZS. **13**, 1084, 1912; Wien. Ber. **121** [2a], 2001, 1912.

Eintritt in den Ionisationsraum das 3 cm starke Holzdach und die 7 mm starken eisernen Kammerwandungen durchdringen. Ferner waren die Kammern stets seitlich mit 10 cm Blei abgeschirmt, so daß bei der Beobachtung der ungefilterten Ultrastrahlung meistens ein mittlerer Öffnungswinkel von ein Zehntel der Himmelshalbkugel ausgeblendet wurde. Auf eine genaue Beschreibung der Strahlungsapparatur kann hier nicht eingegangen werden, sie ist ausführlich von W. S. Pforte[1]) besprochen worden. Als relatives Maß für die gemessene Strahlungsintensität dient die Angabe der Größe des notwendigen Kompensationsstromes, der für die genannte Anordnung bei einer Füllung der Kammern mit 26 Atm. Kohlensäure etwa 80 mA beträgt. Es war erforderlich, den Einfluß der Ra-$\gamma$-Strahlen auf die Apparatur zu messen, also eine der Eveschen Zahl entsprechende Größe zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde ein Radiumpräparat von $5 \cdot 10^{-4}$ g Ra in 1,75 m Entfernung von den Kammern über dem Dache aufgestellt. Es verursachte einen Elektrometergang von 1,5 Skaltenteilen/sec, was einem Kompensationsstrom von $10^3$ mA entspricht. Der durch die Emanation hervorgerufene Ionisationsstrom ist dann

$$\frac{2\pi \cdot 8 \cdot 10^{-16} \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 175^2}{5 \cdot 10^{-5}} = 2{,}4\,\text{mA},$$

das sind etwa 3% des durch die Ultrastrahlung bedingten Ionisationsstromes bei allseitiger Einstrahlung aus der Himmelshalbkugel oder 0,3% bei der meist verwandten Panzeröffnung. Die sonnenzeitliche Periode der Ultrastrahlung[2]) hat unter diesen Versuchsbedingungen stets eine Amplitude von mehreren Prozenten, so daß sie praktisch durch den Emanationsgehalt der Atmosphäre nicht beeinflußt wird. Außerdem ist der tägliche Gang des Emanationsgehaltes dem der Ultrastrahlung gerade entgegengesetzt. Schließt man die Ionisationskammern vollständig in 10 cm Pb ein, so wird die Ra-$\gamma$-Strahlung bis auf 1% absorbiert. Der Emanationseinfluß beträgt dann nur noch 0,08%. Der Gehalt der Atmosphäre an Emanation ist deshalb für Ultrastrahlungsmessungen bei genügend geschützter Apparaturaufstellung ohne Bedeutung.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Hoffmanns bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein großes Interesse wie für

---

[1]) W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930.

[2]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **74**, 187, 1932; Phys. ZS. **33**, 233, 1932; ZS. f Phys. **78**, 668, 1932.

viele Ratschläge und für die zur Verfügung gestellten Institutsmittel zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. A. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang der Arbeit, sowie Herrn Professor Dr. P. Holdefleiss für die Überlassung der meteorologischen Daten.

Die zu dieser Arbeit neu erworbenen Apparate wurden aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft angeschafft, die für die Untersuchungen der Ultrastrahlung zur Verfügung gestellt waren. Der Notgemeinschaft sei hierfür bestens gedankt.

*Halle a. d. S.*, Institut für Experimentalphysik.

(Mitteilung aus dem Röntgenforschungsinstitut der Universität Bonn.)

# Über die Elektronenemission dünner Metallschichten in Röntgenstrahlen.

Von **Joseph Klein** in Bonn.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1933.)

**Es wird die Elektronenemission dünner Metallschichten in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke und der Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlen untersucht. Hieraus wird der Gang des „wahren Absorptionskoeffizienten" von Metallen mit der Frequenz der Röntgenstrahlen ermittelt. Insbesondere wird sein Verhalten an einer Absorptionskante betrachtet.**

*Schwächung, Absorption und Streuung der Röntgenstrahlen.* Bei der Schwächung von Röntgenstrahlen durch Materie unterscheiden wir zwei Vorgänge, die Absorption und die Streuung. Der Absorptionsmechanismus der Röntgenstrahlung wird durch die Quantentheorie in folgender Weise erklärt: Jedes Quant der Röntgenstrahlung hat eine bestimmte, durch die Frequenz $\nu$ gegebene Energie $h \cdot \nu$. Bei der Absorption eines Quants durch ein Atom wird seine Energie dazu verwandt, ein Elektron aus einer dem Atomkern nahen Schale auf eine entferntere Schale zu heben, bzw. es ganz aus dem Atom zu entfernen. Dabei wird dem Elektron eine kinetische Energie erteilt, die abhängt von der Größe des absorbierten Quants $h \cdot \nu$, vermindert um die Auslösungsarbeit $h \cdot \nu_x$, wenn das Elektron aus der $X$-ten Schale entfernt wird:

$$\frac{m}{2} v^2 = h(\nu - \nu_x).$$

Diese primär durch Absorption freigewordenen Elektronen werden Photoelektronen erster Art genannt. Das Atom bleibt in angeregtem Zustand zurück, der sich jedoch sofort durch Aussendung von Fluoreszenzstrahlung mit der Gesamtenergie $h \cdot \nu_x$ ausgleicht. Der Ausgleich des angeregten Zustandes kann aber auch in der Form eines sogenannten strahlungslosen Übergangs vor sich gehen. Hierbei wird keine Fluoreszenzstrahlung ausgesandt, sondern die im Atom angeregte Energie wird dazu verwandt, Elektronen aus höheren Atomschalen aus dem Atomverband zu entfernen. Diese Elektronen heißen Photoelektronen zweiter Art oder sekundäre Photoelektronen und der Vorgang wird als innere Absorption bezeichnet.

Die durch Absorption der einfallenden Röntgenstrahlung entzogene Energie wird somit teils in kinetische Energie von Elektronen, teils in Strahlungsenergie der angeregten Fluoreszenzstrahlung umgesetzt. Der Streuvorgang besteht darin, daß ein Strahlenquant $h \cdot \nu$ einen Teil seiner Energie $h \cdot \nu_0 = \frac{m}{2} v^2$ an ein Elektron als kinetische Energie abgibt und sich mit verminderter Energie $h \cdot \nu_1 = h\nu - \frac{m}{2} v^2$ und Frequenz $\nu_1$ aus seiner Richtung abgelenkt weiterbewegt. Auch hier wird die ursprüngliche Energie des Strahlenquants in kinetische Energie der sogenannten Rückstoßelektronen und die Energie des gestreuten Quants aufgeteilt.

Wenn $\mu$ der Schwächungskoeffizient einer monochromatischen Röntgenstrahlung in einem bestimmten homogenen Medium ist, so läßt sich dieser entsprechend der Absorption und Streuung aus dem Absorptionskoeffizienten $\alpha$ und dem Streukoeffizienten $\sigma$ additiv zusammensetzen:

$$\mu = \alpha + \sigma.$$

Der Absorptionskoeffizient $\alpha$ ist die Summe aus dem Photoemissionskoeffizient $\bar{\alpha}$ und dem Fluoreszenzkoeffizienten $\alpha'$:

$$\alpha = \bar{\alpha} + \alpha'.$$

Der Photoemissionskoeffizient $\bar{\alpha}$ ist proportional der gesamten kinetischen Energie der durch die einfallende Strahlung erzeugten Photoelektronen erster Art und der durch innere Absorption erzeugten Photoelektronen zweiter Art. Der Fluoreszenzkoeffizient $\alpha'$ ist proportional der Summe der Strahlenenergien der angeregten Fluoreszenzstrahlung $h \cdot \nu_x$; $h \cdot \nu_y$, ... Wie $\alpha$ läßt sich auch der Streukoeffizient $\sigma$ additiv zusammensetzen aus dem Rückstoßkoeffizienten $\bar{\sigma}$ und dem Streustrahlungskoeffizienten $\sigma'$:

$$\sigma = \bar{\sigma} + \sigma'.$$

Der Rückstoßkoeffizient $\bar{\sigma}$ ist proportional der gesamten kinetischen Energie der Rückstoßelektronen, der Streustrahlungskoeffizient $\sigma'$ der Energie der Streustrahlung.

Während die durch Absorption und ebenso durch Streuung der einfallenden Röntgenstrahlung entzogene Energie als eine Überlagerung von Elektronenenergie und Strahlenenergie erscheint, ist als „wahre Absorption" die gesamte durch die einfallende Röntgenstrahlung erzeugte kinetische Energie der Photo- und Rückstoßelektronen, und als „wahre Streuung" die gesamte Energie der angeregten Fluoreszenzstrahlung und Streu-

strahlung anzusehen. Entsprechend ist dann der „wahre Absorptionskoeffizient"

$$\overset{W}{\alpha} = \bar{\alpha} + \bar{\sigma}$$

und der „wahre Streukoeffizient"

$$\overset{W}{\sigma} = \alpha' + \sigma'.$$

Der Schwächungskoeffizient $\mu$ ist die Summe beider:

$$\mu = \overset{W}{\alpha} + \overset{W}{\sigma}.$$

Der Schwächungskoeffizient $\mu$ bzw. der Massenschwächungskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ ist für viele Elemente und Verbindungen und für weite Wellenlängenbereiche experimentell bestimmt worden. Die Methode ist folgende: Man mißt, meist mit einer Ionisationskammer, die Intensität $J_0$ eines Röntgenstrahlbündels von bestimmter Wellenlänge $\lambda$. Dann wird das schwächende Medium von der Dichte $\varrho$ und der Dicke $d$ cm zwischen die Röntgenstrahlquelle und die Meßvorrichtung gebracht und die geschwächte Intensität $J$ gemessen. Es ist $J = J_0 \cdot e^{-\mu d}$, woraus sich leicht $\mu$ an Hand der experimentellen Daten berechnen läßt. Diese Methode zur Bestimmung von $\mu$ ist nicht geeignet, den „wahren Absorptionskoeffizienten" zu bestimmen. Wohl kann man, indem man für Wellenlängen größer als 0,5 Å den Streukoeffizienten $\sigma$ als konstant ansieht, den Gang des Absorptionskoeffizienten $\alpha = \mu - \sigma$ mit der Wellenlänge aus dem Gang von $\mu$ folgern. Es sind auf Grund der experimentellen Ergebnisse für $\mu$ empirische Formeln angegeben worden — Allen[1]), Richtmyer[2]), Walter[3]) — von der Form

$$\frac{\mu}{\varrho} = f(\lambda) \cdot \lambda^x \frac{Z^y}{A} + \text{const},$$

wobei $2{,}5 < x \leqq 3$ und $3{,}8 < y \leqq 4{,}3$ ist. Der Faktor $f(\lambda)$ zeigt insofern eine Abhängigkeit von der Wellenlänge, als er beim Überschreiten einer Anregungskante $\lambda_0$ sich sprunghaft ändert; zwischen zwei Anregungskanten ist er konstant. $Z$ die die Ordnungszahl und $A$ das Atomgewicht des schwächenden Elements. Der erste Summand wird gleich $\alpha/\varrho$ gesetzt und const $= \sigma/\varrho$, wobei stets vorausgesetzt ist, daß $\lambda > 0{,}5$ Å ist. Einen ebenso gebauten Ausdruck finden Wenzel[4]) und kürzlich F. Sauter[5]) auf Grund

[1]) S. J. Allen, Phys. Rev. **28**, 907, 1926.
[2]) F. K. Richtmyer, ebenda **30**, 755, 1927.
[3]) B. Walter, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **35**, 929, 1927.
[4]) G. Wenzel, ZS. f. Phys. **40**, 574, 1927.
[5]) F. Sauter, Ann. d. Phys. **11**, 454, 1931.

wellenmechanischer Betrachtungen als Näherungslösung, wo aber je nach $\lambda$ $1 \leqq x \leqq 4$ und $5 \leqq y \leqq 6$ ist. Der Absorptionskoeffizient $\alpha$ zeigt ebenso wie $\mu$ an den Absorptionskanten der Elemente einen Sprung, dessen Größe nach jüngeren Untersuchungen, besonders der von Jönsson[1]), gleich dem Quotienten aus den Anregungsfrequenzen der neu angeregten Atomschale und der nächst höheren Atomschale ist.

Während der Absorptionskoeffizient $\alpha$ mit $\mu$ für viele Elemente und große Wellenlängenbereiche bekannt ist, ist der „wahre Absorptionskoeffizient" bisher noch selten Gegenstand der Untersuchung gewesen. Allerdings sind schon recht früh Arbeiten über die Abhängigkeit der Elektronenemission der Metalle von der Wellenlänge gemacht worden, so die Arbeiten von Hahn[2]), v. Angerer[3]), Laub[4]), Sadler[5]), Beatty[6]), Bragg[7]). Obwohl die benutzten Röntgenstrahlen durchaus nicht homogen waren, konnte ein Gang mit der Wellenlänge, d. h. mit der mittleren Wellenlänge und an den Anregungskanten ein Sprung in der Elektronenemission festgestellt werden. Auch in jüngeren Arbeiten, so in denen von Vette[8]) und Küstner[9]), wird der Sprung der Elektronenemission an den Anregungskanten gefunden, wobei Küstner durch ein von ihm angegebenes Filterdifferenzverfahren — Küstner[10]) — weitgehend homogenisierte Röntgenstrahlung benutzte. Man könnte nun geneigt sein, diese Elektronenemission ohne größeren Fehler dem Photoemissionskoeffizienten $\bar{\alpha}$ proportional anzunehmen und — indem man bedenkt, daß der Rückstoßkoeffizient $\bar{\sigma}$ für größere Wellenlängen einen kleinen konstanten Zusatz liefert — auch proportional dem „wahren Absorptionskoeffizienten". Dadurch hätte man eine Möglichkeit, den Gang des „wahren Absorptionskoeffizienten" und damit auch des „wahren Streukoeffizienten" mit der Wellenlänge zu studieren. Daß diese Annahme nicht gemacht werden darf, wird weiter unten gezeigt werden.

*Die experimentelle Bestimmung des Verhältnisses* $\overset{II'}{\alpha_M}/\overset{III'}{\alpha_L}$. Die vorliegenden experimentellen Untersuchungen, die auf Anregung von Herrn

[1]) W. Jönsson, Dissertation Upsala, 1928.
[2]) K. Hahn, Ann. d. Phys. **18**, 141, 1905.
[3]) E. v. Angerer, ebenda **21**, 87, 1906.
[4]) J. Laub, ebenda **26**, 712, 1908.
[5]) C. A. Sadler, Phil. Mag. **19**, 337, 1910.
[6]) R. T. Beatty, ebenda **20**, 320, 1911.
[7]) W. H. Bragg u. H. L. Porter, Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 349, 1911.
[8]) E. Vette, Ann. d. Phys. **5**, 929, 1930.
[9]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **70**, 324, 1931.
[10]) H. Küstner, ebenda **70**, 468, 1931.

Prof. Dr. L. Grebe, Bonn, unternommen wurden, sind eine Fortsetzung der von Miessen[1]) angestellten Untersuchungen über die Elektronenemission der Metalle in Röntgenstrahlen. Dieselbe Methode und Meßanordnung wurde benutzt.

Es soll der Gang des „wahren Absorptionskoeffizienten" von Metallen mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung bestimmt werden. Der „wahre Absorptionskoeffizient" ist, wie schon oben auseinandergesetzt wurde, proportional der gesamten kinetischen Energie der durch die einfallende Röntgenstrahlung ausgelösten Photo- und Rückstoßelektronen. Es muß also diese gesamte Energie gemessen werden.

Zur Messung der kinetischen Energie der Elektronen wird deren ionisierende Wirkung benutzt. Die im Metall erzeugten und aus ihm austretenden Elektronen gelangen in eine Luftionisationskammer. Hier wird ihre kinetische Energie zur Ionisation der Luft verwandt, indem sie, wenn $\varepsilon$ der zur Bildung eines Trägerpaares nötige, von der Geschwindigkeit der Elektronen unabhängige Energieaufwand ist, $S$ solcher Trägerpaare bilden. $S \cdot \varepsilon$ ist der durch sie erzeugte Ionisationsstrom $J_{AM}$.

Um wirklich den „wahren Absorptionskoeffizienten" zu messen, müssen alle im untersuchten Metall durch die primäre Strahlung ausgelösten Elektronen aus diesem austreten und ihre Energie in der Kammer meßbar machen können. Bei Metallen von endlicher Dicke ist diese Forderung nicht erfüllt, da alle Elektronen, die in einer größeren Tiefe als der sogenannten Grenzdicke — die nach Lenard[2]) von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt — ausgelöst werden, im Metall selbst wieder absorbiert werden und in Form von Wärme in Erscheinung treten. Erst wenn die Metalldicke unendlich klein ist, können alle Elektronen das Metall verlassen. Da dies sich jedoch nicht realisieren läßt, ist bei der vorliegenden Methode die Elektronenemission von sehr dünnen Metallschichten untersucht und auf die Schichtdicke Null extrapoliert worden.

Würden alle im Metall erzeugten Elektronen das Metall verlassen können, so würde ein mit zunehmender Schichtdicke $d_M$ wachsender Ionisationsstrom $(J_{AM})_W$ gemessen werden. Für diesen Ionisationsstrom gilt:

$$(J_{AM})_W = \overset{W}{\alpha}_M \cdot d_M .$$

Der wirklich gemessene Ionisationsstrom $J_{AM}$ bleibt mit wachsender Schichtdicke hinter dem $(J_{AM})_W$ zurück, bis er nach Überschreiten der Grenzdicke seinen Sättigungswert erreicht und nun bei weiter wachsender Schichtdicke

[1]) H. Miessen, Dissertation Bonn, 1931.
[2]) Ph. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. 1925.

konstant bleibt. Wir betrachten nun nicht $J_{AM}$ allein, sondern das Verhältnis $J_{AM}/J_{AL}$, wo $J_{AL}$ der Ionisationsstrom ist, der durch die von der primären Röntgenstrahlung in Luft ausgelösten Photo- und Rückstoßelektronen erzeugt wird. Der Ionisationsstrom $J_{AL}$ ist direkt proportional dem „wahren Absorptionskoeffizienten" der Luft und der Dicke der durchstrahlten Luftschicht, weil bei geeigneten Dimensionen der Ionisationskammer alle erzeugten Elektronen zur Messung gelangen:

$$J_{AL} = \overset{W}{\alpha}_L \cdot d_L.$$

Das Verhältnis $J_{AM}/J_{AL}$ wird nun bei einer bestimmten Wellenlänge der Röntgenstrahlung für verschiedene Metalldicken, die erheblich kleiner sind als die nach Lenard für die Elektronengeschwindigkeiten der entsprechenden Größenordnung gegebenen Grenzdicken, bestimmt. Die so gemessenen Quotienten $J_{AM}/J_{AL}$ werden in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Metalls $d_M$ graphisch dargestellt. Wir erhalten dann Kurven vom Typus des Kurvenzuges $J_{AM}/J_{AL}$ in Fig. 1. Der Verlauf von $(J_{AM})_W/J_{AL}$ ist durch die Tangente an die Kurve $J_{AM}/J_{AL}$ im Nullpunkt gegeben. Wie oben dargetan, ist $(J_{AM})_W = \overset{W}{\alpha}_M \cdot d_M$ und $J_{AL} = \overset{W}{\alpha}_L \cdot d_L$, also

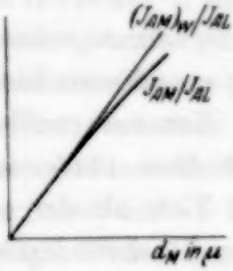


Fig. 1.

$$\frac{(J_{AM})_W}{J_{AL}} = \frac{\overset{W}{\alpha}_M \cdot d_M}{\overset{W}{\alpha}_L \cdot d_L}.$$

Für $d_M = 0{,}00001$ cm und $d_L = 10$ cm läßt sich hieraus sofort das Verhältnis $\overset{W}{\alpha}_M/\overset{W}{\alpha}_L$ bestimmen:

$$\frac{\overset{W}{\alpha}_M}{\overset{W}{\alpha}_L} = \frac{(J_{AM})_W}{J_{AL}} \cdot 10^6.$$

Durch die Ionisationsmethode wird die Messung eines schwachen Stromes auf eine Zeitmessung zurückgeführt. Ein Ionisationsstrom $J$ ist umgekehrt proportional der Zeit $t$, in der sich die Kapazität $C$ des Meßsystems auf das Potential $V - V_0$ auflädt:

$$J = \frac{(V - V_0)\,C}{t \cdot e},$$

$\frac{(V - V_0)\,C}{e}$ ist eine Konstante der Meßanordnung.

Die zylindrische Ionisationskammer war aus graphitiertem Papier hergestellt und hatte eine Länge von 10 cm und einen ebensogroßen Durchmesser. An der Vorder- und Rückwand und in der Mitte befanden sich Vorrichtungen, um die zu untersuchenden Metalle in den Strahlengang zu bringen. Die Ionisationsströme wurden mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer registriert, dessen Spannungsempfindlichkeit etwa 0,05 Volt pro Skalenteil betrug. Die Röntgenstrahlung lieferte eine 6 Kilowatt-Selbstschutzröhre mit Strichfokus und Wolframantikathode, die sich wegen ihrer großen Flächenhelligkeit besonders zur Herstellung spektralzerlegter Strahlung von genügender Intensität eignete. Das Rohr wurde mit einer Radio-Silex-Anlage in Greinacherschaltung betrieben. Um möglichst homogene Strahlung zu erhalten, wurde die Röntgenstrahlung am Kalkspatkristall spektral zerlegt. Die Wellenlängenbestimmung geschah durch Cu-Schwächungsmessungen, indem für jeden benutzten Kristallreflexionswinkel der Schwächungskoeffizient $\mu$ für Cu gemessen und der entsprechende Wert für $\lambda$ den Tabellen von Grebe und Nitzge[1]) entnommen wurde.

Um den Werten $(J_{A\,M})_W$, d. h. der Tangente in Fig. 1 möglichst nahezukommen, wurden Metalldicken der Größenordnung 0,1 $\mu$ verwandt, da diese noch gut meßbare Ionisationszusätze lieferten. Es wurden die Metalle Antimon, Platin, Gold und Wismut untersucht. Die Metalle waren auf eine Glasunterlage von 0,6 mm Dicke (Deckgläschen $24 \times 32 \times 0{,}6\,\text{mm}^3$) aufgebracht. Die Pt-Metallschichten wurden durch Kathodenzerstäubung auf diese Deckgläschen niedergeschlagen. Die Sb-, Au- und Bi-Metallschichten wurden im Vakuum von etwa $10^{-3}$ mm auf solche Deckgläschen aufgedampft. Hierzu wurden die Metalle in kleinen Mengen in eine Wolframspirale aus 0,2 mm dickem Wolframdraht gebracht. Die Spirale wurde im Vakuum mit 2 Amp., bei Gold mit 3 Amp. geheizt. Hierbei verdampfte das in der Wolframspirale liegende Metall und schlug sich auf das darunter angebrachte Gläschen nieder. Die Verdampfungszeiten betrugen bei Sb einige Sekunden, bei Au und Bi einige Minuten. Um festzustellen, ob sich in diesen Zeiten auch schon merkliche Wolframniederschläge durch Verdampfen der Wolframspirale ergaben, wurde in einem besonderen Versuch der Wolframdraht ohne Metall 45 Minuten lang erhitzt. Auf dem darunterliegenden Gläschen konnte kein merklicher Wolframniederschlag festgestellt werden. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde das Gewicht der auf die Gläschen aufgebrachten Metallschichten mit einer Mikrowaage, die eine genaue Wägung bis auf $10^{-5}$ g erlaubte, bestimmt. Aus der Fläche des Metall-

[1]) L. Grebe u. K. Nitzge, Tab. z. Dosierung d. Röntgenstr. 1930.

spiegels, dem Gewicht und dem spezifischen Gewicht wurde dann die Schichtdicke ermittelt. Während die Antimon- und Platinspiegel ziemlich gleichmäßige Schichtdicken aufwiesen, war bei Gold und Wismut die Schicht in der Mitte am dicksten und nahm gegen den Rand zu gleichmäßig ab, wie eine photometrische Untersuchung der dünnsten Gold- und Wismutspiegel ergab. Die durch die Wägung ermittelte Schichtdicke war somit eine mittlere. Da aber die Höhe des Strahlenquerschnittes ungefähr die gleiche war wie die des Spiegels, stimmte die durch Wägung gefundene Schichtdicke etwa mit der mittleren, Elektronen emittierenden überein: bei diesen dünnen Schichten kann man die Elektronenemission praktisch als eine lineare Funktion der Schichtdicke ansehen. Es zeigte sich auch, daß die Pt-Kurve in Fig. 2, die mit gleichmäßigen Schichten gewonnen war, die erwartete, mit der Ordnungszahl gegen die Au-Kurve verschobene Lage hatte.

Die so hergestellten Metallschichten wurden in die Ionisationskammer abwechselnd vorn und an der Rückseite eingebracht, so daß der Strahlengang einmal war: Glas (0,6 mm)—Metall—Luftkammer—Glas und dann Glas—Luftkammer—Metall—Glas. Man mißt im zweiten Falle den Ionisationsstrom

$$J_{AL} + J_D + J_G + J_{AMH}.$$

Hier ist $J_{AL}$ der durch die in Luft ausgelösten Elektronen hervorgerufene Ionisationsstrom, $J_D$ der sogenannte Dunkelstrom, der bei abgedeckter Strahlung durch Isolationsfehler und natürliche Ionisation hervorgerufen wird, und $J_G$, der durch die am Glas ausgelösten und aus diesem austretenden Elektronen hervorgerufene Ionisationsstrom. Befindet sich kein Metall in der Kammer, so wird der Ionisationsstrom $J_{AL} + J_D + J_G$ gemessen. Aus beiden ergibt sich dann

$$J_{AMH} = (J_{AL} + J_D + J_G + J_{AMH}) - (J_{AL} + J_D + J_G)$$

und es ist

$$J_{AMH} = \frac{1}{a} J_{AM}.$$

Im ersten Fall mißt man

$$(J_{AL} + J_D + J_G)' + J_{AMV}$$

und es ist

$$J_{AMV} = (J_{AL} + J_D + J_G)' + J_{AMV} - (J_{AL} + J_D + J_G)' = \frac{a-1}{a} J_{AM}.$$

Nun ist

$$(J_{AL} + J_D + J_G)' = (J_{AL} + J_D + J_G)(1 - S),$$

wenn die Strahlung in der Metallschicht um $S\%$ geschwächt wird. Die Schwächung wurde für die einzelnen Metallspiegel bestimmt. Von $\lambda \leqq 0{,}28$ Å ab war sie praktisch gleich Null. Wir finden den gesamten Zusatz, den Vorder- und Rückseite des Metalls liefern, zu

$$J_{AM} = J_{AMV} + J_{AMH}.$$

Um $J_{AL}$ zu erhalten, wurde in die Mitte der Kammer ein Glas, das von derselben Beschaffenheit war wie die Glasfenster an der Strahleneintritts- und Austrittsseite und die Glasunterlagen der Metalle, gebracht. Dann wird der Ionisationsstrom $J_{AL} + J_D + J_G + J_G$ gemessen. Hieraus und aus $J_{AL} + J_D + J_G$ ergibt sich $J_G$. Nun kann man $J_{AL}$ eliminieren:

$$J_{AL} = J_{AL} + J_D + J_G - J_D - J_G.$$

Zu berücksichtigen ist neben der ionisierenden Wirkung der Elektronen auch die Wirkung der aus dem Metall austretenden Fluoreszenzstrahlung. Es wurde versucht, durch Abdecken des Metalls mit dünnen Cellophanschichten die Wirkung der Fluoreszenzstrahlung von der der austretenden Elektronen zu trennen. Jedoch war außerhalb der Fehlergrenzen kein Zusatz durch Fluoreszenzstrahlung zu bemerken. Sie ist demnach zu vernachlässigen. Ebenso ist die Fluoreszenzstrahlung der Luft wegen ihrer geringen Energie zu vernachlässigen.

$J_{AM}/J_{AL}$ wurde in dem Wellenlängenbereich $\lambda = 0{,}185$ bis $0{,}51$ Å in Abhängigkeit von der Schichtdicke $d_M$ gemessen. Für jedes Metall und jede Wellenlänge wurden die Einzelmessungen zehnmal ausgeführt, um eine möglichst große Genauigkeit zu erreichen. Aus der Tangente $(J_{AM})_W/J_{AL}$ an die $J_{AM}/J_{AL}$-Kurve finden wir für $d_M = 1 \cdot 10^{-5}$ cm den Wert

$$\frac{\alpha_M^W}{\alpha_L^W} \cdot 10^{-6}.$$

In Fig. 2 ist die Abhängigkeit des Quotienten $\frac{\alpha_M^W}{\alpha_L^W} \cdot \text{const}$ von der Wellenlänge $\lambda$ dargestellt für die Metalle Antimon, Platin, Gold und Wismut, und für die von Miessen untersuchten Metalle Kupfer und Silber. Die $\frac{\alpha_M^W}{\alpha_L^W} \cdot 10^{-6}$-Werte für die letzteren wurden der Fig. 3 in der Miessenschen Arbeit entnommen und mit $\text{const} \cdot 10^6$ multipliziert. Es ist

$$\text{const} = \frac{A}{\varrho} \cdot 10^{-6},$$

wo $A$ das Atomgewicht und $\varrho$ die Dichte des Metalls ist. Die Werte zeigen bei Pt, Au und Bi eine mittlere Schwankung von 1,5%, bei Sb von etwa 7%, eine Folge von Stoppfehler, Apparaturschwankungen usw.

Die Kurven haben einen ähnlichen Verlauf wie die von Holthusen und Ascher[1]) und Vette für den Gang des Quotienten aus Luftionisation + Metallionisation und Luftionisation mit der Wellenlänge gefundenen Holthusen und Ascher finden eine Verschiebung des Maximums mit

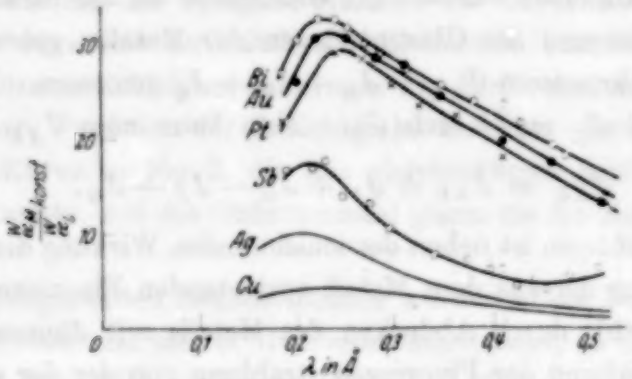



Fig. 2.

wachsender Ordnungszahl nach kürzeren Wellenlängen hin. Vette findet denselben Gang bei leichtatomigen Elementen, während er bei schweratomigen Elementen den umgekehrten Verlauf feststellt. Nach unseren Messungen scheint für $\frac{\overset{W}{\alpha_M}}{\overset{W}{\alpha_L}} \cdot \text{const}$ die Lage des Maximums unabhängig von der Ordnungszahl des Metalls zu sein. Küstner[2]) fand zuerst ein solches Maximum und erklärte es aus dem Zusammenwirken von Photo- und Streuemission. In seiner vor kurzem erschienenen Arbeit erhält er auf Grund theoretisch abgeleiteter Formeln für die $K + L$-Photoemission von Cu ein Maximum bei $\lambda \sim 0{,}2$ Å.

*Die Stetigkeit des „wahren Absorptionskoeffizienten" an einer Absorptionskante.* Besonderes Interesse bot das Verhalten des Quotienten $\frac{\overset{W}{\alpha_M}}{\overset{W}{\alpha_L}} \cdot \text{const}$ an der $K$-Absorptionskante des betreffenden Elements. Miessen untersuchte die $K$-Kante von Gold und von Silber; in dieser Arbeit wurde die $K$-Kante von Antimon untersucht. Bei keinem dieser Metalle konnte im Gang des Quotienten $\frac{\overset{W}{\alpha_M}}{\overset{W}{\alpha_L}} \cdot \text{const}$ an der $K$-Kante ein Sprung festgestellt

[1]) H. Holthusen u. O. Ascher, Act. Rad. **8**, 51, 1927.
[2]) H. Küstner, ZS. f. Phys. **27**, 124, 1924; Ann. d. Phys. **14**, 857, 1932.

werden. Luft hat bei den in Betracht kommenden kurzen Wellenlängen keine $K$-Absorptionskante, also der „wahre Absorptionskoeffizient" von Luft ist sicher stetig in dem untersuchten Bereich. Demnach müßte sich ein Sprung im „wahren Absorptionskoeffizienten" des Metalls auch im Quotienten $\overset{W}{\alpha}_M/\overset{W}{\alpha}_L$ zeigen.

Da die Bestimmung des Quotienten $\overset{W}{\alpha}_M/\overset{W}{\alpha}_L$ im wesentlichen auf die Untersuchung der Elektronenemission der dünnen Metallschichten begründet ist, scheint sich hier ein Widerspruch zu den Ergebnissen früherer Arbeiten über die Elektronenemission der Metalle zu zeigen. So fand Küstner[1]) zuletzt noch unter Verwendung weitgehend monochromatischer Röntgenstrahlung in der Elektronenemission der Metalle Wolfram und Tantal an der $K$-Absorptionskante den Sprung. Die Elektronenemission eines 0,3 mm dicken Silberbleches in der Umgebung der $K$-Kante wurde vom Verfasser untersucht. Auch hier wurde ein Sprung an der $K$-Kante festgestellt.

Die Methode der Untersuchung in den früheren Arbeiten ist, abgesehen von dem allerdings wesentlichen Unterschied, daß dicke Metallschichten untersucht wurden, während wir von sehr dünnen Schichten ausgehend auf die Schichtdicke Null extrapolieren, dieselbe wie in der vorliegenden Arbeit. Sie beruht auf der ionisierenden Wirkung der emittierten Elektronen. Der Gesamtionisationsstrom, der von einem bestrahlten Metall hervorgerufen wird, läßt sich leicht durch abwechselndes Bedecken des Metalls mit Cellophan in Elektronen- und Sekundärstrahlwirkung trennen.

Die aus einem Metall austretende Elektronenemission läßt sich in mehrere Komponenten zerlegen, die in zwei Gruppen zu gliedern sind:

*A.* 1. Photoelektronen erster Art,
2. Photoelektronen zweiter Art,
3. Rückstoßelektronen.

*B.* Durch Reabsorption der durch die primäre Strahlung angeregten Fluoreszenzstrahlung im Metall ausgelöste Elektronen analog A, 1, 2, 3.

*A* ist der Anteil an der gesamten austretenden Elektronenemission, der durch die primäre Strahlung hervorgerufen wird. Er ist in dem Falle, wo alle Elektronen, die von der primären Strahlung erzeugt werden, zur Messung gelangen, proportional dem „wahren Absorptionskoeffizienten".

Der durch *B* gelieferte Anteil ist nicht durch „wahre Absorption" der primären Strahlung erzeugte Elektronenemission, sondern eine durch

[1]) H. Küstner, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **46**, Beiheft 28, 1932.

einen sekundären Prozeß hervorgerufene Elektronenemission. Der primäre Prozeß ist nämlich hier die Umsetzung von Röntgenstrahlenergie in Fluoreszenzstrahlenenergie und gehört damit zur „wahren Streuung". Der Anteil $B$ ist von der Dicke des Metalls in der Weise abhängig, daß mit abnehmender Schichtdicke immer weniger Fluoreszenzstrahlung absorbiert wird, bis bei hinreichend dünnen Schichten praktisch die gesamte angeregte Fluoreszenzstrahlung aus dem Metall austritt. Theoretisch ist diese Bedingung erst für unendlich dünne Metallschichten erfüllt. Bei den von uns verwandten Metallschichten konnten praktisch nahezu alle erzeugten Elektronen das Metall verlassen; da der Absorptionskoeffizient für die Elektronenabsorption im Metall weitaus größer ist als der für die Absorption der Fluoreszenzstrahlung, ist bei diesen Metalldicken sicher die Bedingung erfüllt, daß die gesamte angeregte Fluoreszenzstrahlung das Metall verläßt. Wir haben also nur den Anteil $A$ gemessen. Das Experiment hat gezeigt, daß der Anteil $A$ und damit der „wahre Absorptionskoeffizient" stetig ist.

Die Komponente $B$ gehört nach unserer Begriffsbestimmung zum Fluoreszenzkoeffizienten und somit zur „wahren Streuung". Da $A$ an den Absorptionskanten stetig ist, muß sich der an dicken Metallschichten gemessene Sprung in $B$ zeigen. Dies ist leicht einzusehen, wenn wir als Beispiel den Sprung der an einem dicken Metall gemessenen Elektronenemission $B$ an der $K$-Absorptionskante des Metalls betrachten. Unter dickem Metall ist ein solches gemeint, dessen Dicke mindestens gleich der Grenzdicke für Elektronen mit der kinetischen Energie $mv^2/2 \geqq h(\nu_K - \nu_L)$ ist, also nicht dünner als von der Größenordnung $10^{-3}$ bis $10^{-2}$ mm. Sei $\lambda_K$ die Wellenlänge, die die $K$-Schale des betreffenden Metalls anregt, so wollen wir $\lambda$ von $\lambda_{L_1}$ nach $< \lambda_K$ gehen lassen und das Verhalten von $B$ betrachten.

$B$ besteht bei $\lambda_K \ll \lambda < \lambda_{L_1}$ aus den Elektronen aus den $M$-, $N$-, ... Schalen, die durch im Metall wieder absorbierte Fluoreszenzstrahlungsquanten mit der Energie $h\nu_L$, ... ausgelöst sind. Die Gesamtzahl aller durch die primäre Strahlung ausgelösten Fluoreszenzquanten ist bei nicht zu kleinen Wellenlängen proportional $\mu$. Ein Bruchteil hiervon, $p$, wird im Metall wieder absorbiert, während $1 - p$ das Metall verläßt. Von den im Metall durch den absorbierten Teil $p$ erzeugten Elektronen können nur die innerhalb der ihrer kinetischen Energie entsprechenden Grenzdicke ausgelösten aus dem Metall austreten und zum Anteil $B$ beitragen. Die Grenzdicke ist ebenso wie die kinetische Energie für die $B$-Elektronen im ganzen Bereich $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_1}$ konstant. Beim Überschreiten der $K$-Kante

werden von der wie $\mu$ sprunghaft gewachsenen Zahl der ausgelösten Fluoreszenzquanten entsprechend mehr im Metall wieder absorbiert. Weiter haben die Fluoreszenzquanten jetzt eine weit größere Energie $h\nu_K$. Sie können nun Elektronen aus den $L$-Schalen auslösen und diesen dieselbe kinetische Energie verleihen, die die Photoelektronen erster Art, $A$ 1., unmittelbar vor Überschreiten der $K$-Kante hatten. Beim Überschreiten der $K$-Kante wächst also in $B$ die Zahl und auch die kinetische Energie der austretenden Elektronen sprunghaft. Dazu kommt weiter, daß die Grenzdicke für die kinetische Energie oder ihre proportionale Geschwindigkeit der Elektronen, die durch die absorbierte Fluoreszenzstrahlung unterhalb der $K$-Kante $\lambda < \lambda_K$ ausgelöst werden, ebenfalls sprunghaft gewachsen ist. Zahl, Energie der Elektronen und Grenzdicke wachsen sprunghaft beim Überschreiten einer Absorptionskante. Die für die $K$-Kante durchgeführten Überlegungen gelten ebenso für die $L$-, . . . Kanten. Wir haben somit eingesehen, daß $B$ unstetig sein muß an einer Absorptionskante.

Wir wollen nun eine Energiebilanz für die $A$-Elektronenemission in der unmittelbaren Umgebung der $K$-Kante aufstelllen, d. h. $|\lambda - \lambda_K| < \varepsilon$ für $\varepsilon$ nahe Null. Das Experiment hat gezeigt, daß die Gesamtenergie der $A$-Emission unmittelbar vor und nach der $K$-Kante dieselbe ist. Bezeichnen wir mit $A_{1L}$, $A_{2L}$, $A_{3L}$ die Anteile der Photoemission erster Art, zweiter Art und der Rückstoßelektronen an der Gesamtenergie der $A$-Emission unmittelbar vor der $K$-Kante und analog $A_{1K}$, $A_{2K}$, $A_{3K}$ unmittelbar nach der $K$-Kante, so können wir ohne größeren Fehler setzen:

$$A_{1L} + A_{2L} + A_{3L} = A_{1K} + A_{2K} + A_{3K}.$$

Hierin ist der Rückstoßelektronenzusatz

$$A_{3L} = A_{3K}.$$

Ebenso können wir $A_{2L}$ gegen $A_{1L}$ vernachlässigen, da kurz vor der $K$-Kante die Photoelektronen zweiter Art gegen die Photoelektronen erster Art sehr geringe Energien haben. Die Gleichung kann also geschrieben werden:

$$A_{1L} = A_{1K} + A_{2K}.$$

$A_{1K}$ können wir noch weiter zerlegen in den Anteil der Photoelektronen, die aus dem $K$-Niveau stammen: $\overline{A}_{1K}$ und derjenigen, die aus höheren Niveaus stammen: $\overline{A}_{1L}$.

$$A_{1K} = \overline{A}_{1K} + \overline{A}_{1L}.$$

Die aus dem $K$-Niveau stammenden Elektronen haben entsprechend ihren großen Auslösungsarbeiten vernachlässigbare kinetische Energien, also $\overline{A}_{1K} = 0$. Wir erhalten:

$$A_{1L} = \overline{A}_{1L} + A_{2K}. \tag{1}$$

Nach der üblichen Auffassung ändert sich die Zahl der Elektronen, die von der primären Strahlung aus den $L$-, $M$-, ... Niveaus ausgelöst werden, beim Überschreiten der $K$-Kante nicht sprunghaft, sondern stetig. Das bedeutet aber für die unmittelbare Nachbarschaft der $K$-Kante, daß $A_{1L} = \overline{A}_{1L}$ ist. Dann würde aus der letzten Gleichung folgen, daß $A_{2K} \sim 0$ ist, d. h. damit wäre überhaupt die Existenz der Photoelektronen zweiter Art in Frage gestellt. Diese ist aber einwandfrei gesichert durch die Wilsonaufnahmen von Auger[1]) und erforderlich zur Erklärung der von Robinson[2]), Cassie[3]), de Broglie[4]), L. Meitner[5]) gefundenen Phänomene bei magnetisch erzeugten Geschwindigkeitsspektren von Elektronen. Die Annahme $A_{1L} = \overline{A}_{1L}$ ist offenbar nicht berechtigt, sondern $A_{1L} > \overline{A}_{1L}$. Es ist nun möglich, größenordnungsmäßig das Verhältnis $\overline{A}_{1L}/A_{1L}$ zu berechnen. Wie die Untersuchungen vor allem von Auger gezeigt haben, ist der Anteil der Photoemission zweiter Art an der Rückbildung des angeregten Zustandes eines Atoms unabhängig von der Wellenlänge der anregenden Primärstrahlung etwa gleich $p$, der Anteil der Fluoreszenzstrahlung ist $1 - p$, wenn 1 die Anzahl der Absorptionsakte ist; $1 - p = p_1$; $p + p_1 = 1$. Nimmt nun die Zahl der Absorptionsakte nach Überschreiten der $K$-Kante im Verhältnis $q : 1$ zu, so wächst auch absolut die Zahl der Photoemissionsakte zweiter Art um das $q$-fache. Da die Energie eines Photoelektrons erster Art $A_{1L}$ unmittelbar vor der $K$-Kante und die von $\overline{A}_{1L}$ dieselbe ist wie die eines Photoelektrons zweiter Art $A_{2K}$, kann man an Stelle von Gleichung (1) betrachten:

$$x + q \cdot p = p_1,$$

wo $p_1$ die Zahl der $A_{1L}$-Elektronen, $x$ die Zahl der $\overline{A}_{1L}$-Elektronen und $qp$ die Zahl der $A_{2K}$-Elektronen ist. Wir formen die Gleichung um:

$$q \cdot p = p_1 - x.$$

Es ist $p_1 = 1 - p$, d. h.

$$q \cdot p = 1 - p - x.$$

---

[1]) P. Auger, Ann. de phys. **6**, 183, 1926.
[2]) H. R. Robinson, Nature **118**, 224, 1926.
[3]) H. R. Robinson u. A. M. Cassie, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 282, 1927.
[4]) M. de Broglie u. J. Thibaud, C. R. **180**, 179, 1925.
[5]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **17**, 54, 1923.

$q$ ist nach unserer Definition gleich dem Verhältnis der Schwächungskoeffizienten unmittelbar vor und nach der $K$-Kante. Für Silber wollen wir die experimentell bekannten Werte für $q$ und $p$ einsetzen; den Wert $q$ entnehmen wir den Arbeiten von Allen[1]) und Richtmyer[2]); den Wert für $p$ der Arbeit von A. H. Compton[3]), der alle vorliegenden Messungen berücksichtigt. Wir erhalten für Ag:

$$q \sim 7{,}5, \quad p \sim 0{,}11, \quad p_1 \sim 0{,}89.$$

Es ist

$$x \sim 0{,}89 - 0{,}82 = 0{,}07.$$

Danach ergibt sich für das Verhältnis

$$\frac{\bar{A}_{1\,L}}{A_{1\,L}} = \frac{0{,}07}{0{,}89} \sim 0{,}08.$$

Es zeigt sich also, daß die Zahl der Elektronen, welche durch die primäre Strahlung aus den $L$-, $M$- . . . Niveaus ausgelöst werden, beim Überschreiten der $K$-Kante stark abnimmt. Für Antimon und Gold läßt sich die Rechnung nicht durchführen, da genauere Werte für $p$ fehlen.

*Berechnung des „wahren Absorptionskoeffizienten"*. Um nun den Gang des „wahren Absorptionskoeffizienten" der untersuchten Metalle mit der Wellenlänge zu studieren, wäre der Quotient $\overset{W}{\alpha}_M / \overset{W}{\alpha}_L$ mit $\overset{W}{\alpha}_L$ zu multiplizieren. Eine direkte Messung von $\overset{W}{\alpha}_L$ im Gang mit der Wellenlänge ist in vorliegender Arbeit nicht gemacht worden. Es ist vielmehr, wie in der Arbeit von Miessen, aus Angaben von Compton[4]) bzw. von Schocken[5]) und unter Annahme der Gültigkeit des $\lambda^3$-Gesetzes für den Photoemissionskoeffizienten der Luft $\bar{\alpha}_L$ versucht worden, $\overset{W}{\alpha}_L$ zu berechnen.

Ist $\bar{\sigma}_L / \bar{\alpha}_L = k$, so ist

$$\overset{W}{\alpha}_L = \bar{\alpha}_L + \bar{\sigma}_L = (1 + k)\,\bar{\alpha}_L.$$

Nun kann man aus den oben angeführten Arbeiten $1 + k$ berechnen [siehe Miessen[6])]. Die Werte für $1 + k$ sind in Abhängigkeit von der Wellenlänge in Fig. 3 graphisch dargestellt.

---

[1]) S. Allen, Phys. Rev. **28**, 907, 1926.
[2]) F. K. Richtmyer, ebenda **30**, 755, 1927.
[3]) A. H. Compton, Phil. Mag. (7) **8**, 961, 1929.
[4]) A. H. Compton u. R. Simon, Phys. Rev. **25**, 306, 1925.
[5]) K. Schocken, ZS. f. Phys. **64**, 458, 1930.
[6]) H. Miessen, Dissertation Bonn 1931, S. 21.

Multipliziert man $\overset{w}{\alpha}_M/\overset{w}{\alpha}_L \cdot \text{const}$ mit $1 + k$ nach Compton, so erhält man $\overset{w}{\alpha}_M/\bar{\alpha}_L \cdot \text{const}$, in Fig. 4 als Funktion von $\lambda$ dargestellt. Hier zeigt sich bei den schwereratomigen der untersuchten Metalle bei $\lambda = 0{,}2$ Å eine Abweichung von dem sonst glatten Verlauf der Kurve. Dies kann zum Teil an der Ungenauigkeit der gemessenen $\overset{w}{\alpha}_M/\overset{w}{\alpha}_L$-Werte liegen, zum

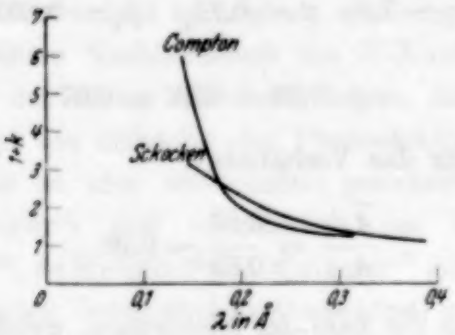



Fig. 3.

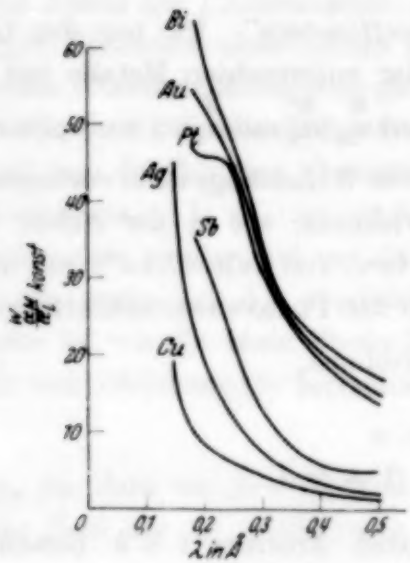



Fig. 4.

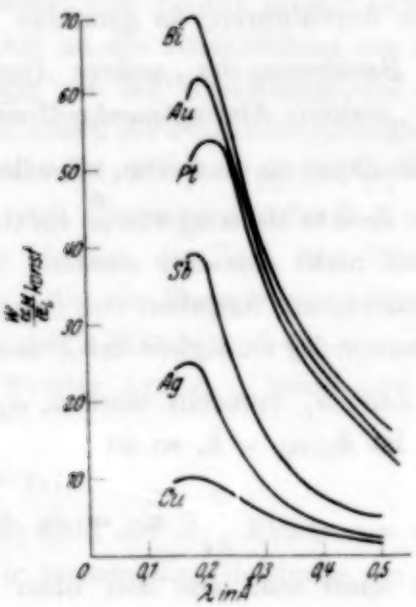



Fig. 5.

Teil aber auch an einer Unsicherheit in den Comptonschen Angaben. Nimmt man die $1 + k$-Werte nach Schocken, so findet man in der Darstellung des $\overset{w}{\alpha}_M/\bar{\alpha}_L \cdot \text{const}$ mit $\lambda$ in Fig. 5 bei $\lambda = 0{,}2$ Å ein Maximum, das in Fig. 4 bei den schweratomigen Metallen sich als ein relatives Maximum zeigt.

Es ist

$$\frac{\overset{W}{\alpha}_M}{\bar{\alpha}_L} = \frac{\bar{\alpha}_M + \bar{\sigma}_M}{\bar{\alpha}_L} = \frac{\bar{\alpha}_M}{\bar{\alpha}_L} + \frac{\bar{\sigma}_M}{\bar{\alpha}_L}.$$

Wenn man annimmt, daß $\bar{\alpha}_M$ und $\bar{\alpha}_L$ einem gleichen $\lambda^x$-Gesetz folgen, etwa

$$\bar{\alpha}_M = a \cdot \lambda^x \quad \text{und} \quad \bar{\alpha}_L = b \cdot \lambda^x, \quad \text{so muß} \quad \frac{\bar{\alpha}_M}{\bar{\alpha}_L} = \frac{a \cdot \lambda^x}{b \cdot \lambda^x} = \frac{a}{b} = \text{const}$$

unabhängig von $\lambda$ eine Parallele zur $\lambda$-Achse sein. Der Ordinatenwert bei etwa 0,5 bis 0,6 Å wird dem Quotienten $\bar{\alpha}_M/\bar{\alpha}_L = \text{const}$ entsprechen, da hier $\bar{\sigma}_M/\bar{\alpha}_L$ wegen $\bar{\sigma} \ll \bar{\alpha}_L$ vernachlässigbar angenommen werden darf. Das Wachsen der Werte für $\overset{W}{\alpha}_M/\bar{\alpha}_L$ mit kleiner werdender Wellenlänge wird dann durch den allmählich hinzutretenden Quotienten $\bar{\sigma}_M/\bar{\alpha}_L$ hervorgerufen.

In der Formel für den Luftschwächungskoeffizienten:

$$\frac{\mu_L}{\varrho_L} = 2{,}22 \cdot \lambda^3 + \frac{\sigma_L}{\varrho_L}$$

ist der erste Summand

$$2{,}22\,\lambda^3 = \frac{\alpha_L}{\varrho_L} = \frac{\bar{\alpha}_L + \alpha'_L}{\varrho_L}.$$

Nimmt man nun an, daß in dem untersuchten Wellenlängenbereich $\alpha'_L$ zu vernachlässigen ist, wobei dies dieselbe Vernachlässigung ist, die wir schon auf S. 109 gemacht haben, so kann man setzen:

$$\bar{\alpha}_L = 2{,}22\,\lambda^3 \cdot \varrho_L.$$

Mit diesem so gewonnenen Wert multiplizieren wir $\overset{W}{\alpha}_M/\overset{W}{\alpha}_L \cdot \text{const}$:

$$\frac{\overset{W}{\alpha}_M}{\overset{W}{\alpha}_L} \cdot \text{const}\,\bar{\alpha}_L = \frac{\overset{W}{\alpha}_M \cdot \bar{\alpha}_L}{(1+k)\,\bar{\alpha}_L} \cdot \text{const} = \frac{\overset{W}{\alpha}_M}{1+k} \cdot \text{const}.$$

In Fig. 6 ist dieser Quotient in Abhängigkeit von der Wellenlänge logarithmisch dargestellt. Hieraus ergibt sich für Bi, Au, Sb und Pt ein Zusammenhang von $\overset{W}{\alpha}_M/1+k$ mit der Wellenlänge von der Form:

$$\frac{\overset{W}{\alpha}_M}{1+k} = \text{const} \cdot \lambda^2 \quad \text{für} \quad \lambda_K < \lambda \ll \lambda_L.$$

Werden die Werte $1 + k$ aus der Schockenschen Arbeit in Abhängigkeit von $\lambda^{-1}$ logarithmisch dargestellt (Fig. 7), so ergibt sich ein Zusammenhang von $1 + k$ mit $\lambda$ von der Form:

$$1 + k = \text{const} \cdot \lambda^{-1}.$$

Setzen wir diesen Wert für $1 + k$ in die zuletzt gefundene Formel für $\overset{w}{\alpha}_M/1 + k$ für die Metalle Bi, Au, Pt und Sb ein; so ergibt sich, wenn

$$\frac{\bar{\sigma}_M}{\bar{\alpha}_M} = k_1 \quad \text{ist:} \quad \bar{\alpha}_M = \frac{\text{const} \cdot \lambda}{1 + k_1}.$$

Machen wir die Annahme, daß auch $1 + k_1$ ebenso wie das $1 + k$ der Luft mit $\lambda^{-1}$ geht, so ist nach Fig. 6:

$$\bar{\alpha}_M = \text{const} \cdot \lambda^2.$$

Dies gilt für die Metalle Bi, Au und Pt im Gebiet 0,2 bis 0,45 Å und für Sb im Gebiet $> 0{,}41$ Å. Wir können daraus folgern, daß der Photo-

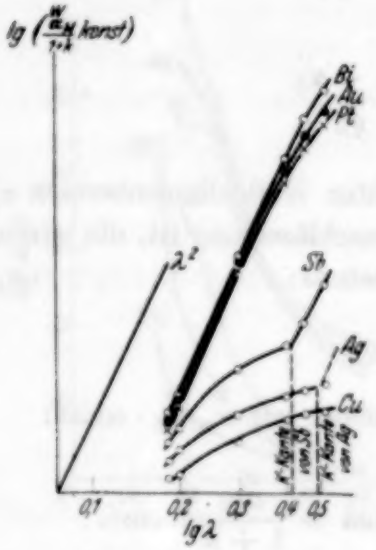



Fig. 6.

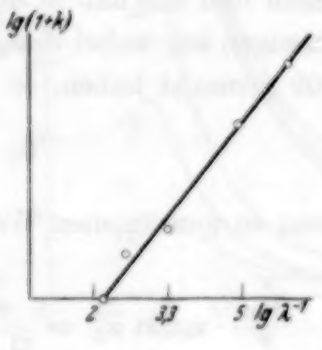



Fig. 7.

emissionskoeffizient der Metalle im Wellenlängengebiet $\lambda_K < \lambda \ll \lambda_L$ mit $\lambda^2$ geht. Dies ist auch so einzusehen: Kurz vor der $K$-Kante sind die Photoelektronen zweiter Art wegen ihrer im Vergleich zu den Photoelektronen erster Art geringen Energie zu vernachlässigen. Die Zahl der Photoelektronen erster Art geht mit $\mu$, also mit $\lambda^3$; die Energie geht mit $\lambda^{-1}$,

also die gesamte hervorgerufene kinetische Energie und der ihr proportionale Photoemissionskoeffizient $\bar{\alpha}$ geht mit $\lambda^3\lambda^{-1} = \lambda^2$. Nach Überschreiten der $K$-Kante befolgt der Photoemissionskoeffizient nicht mehr ein einfaches $\lambda^2$-Gesetz, da nunmehr die Photoemission zweiter Art den Hauptanteil liefert und dieser unabhängig von $\lambda$ ist. Erst in größerem Abstand von der $K$-Kante, $\lambda \ll \lambda_K$, wird sich der Gang von $\bar{\alpha}$ mit $\lambda^2$ wieder erkennen lassen. So ist auch der Gang von $\overset{W}{\alpha}_M/1 + k \cdot \text{const}$ bei Antimon zu erklären; hier ist vor der $K$-Kante bei $\lambda = 0{,}406$ Å eine Abhängigkeit des $\bar{\alpha}$ von $\lambda^2$ und dann wieder für Wellenlängen $\lambda < 0{,}2$ Å diese Abhängigkeit festzustellen. Bei Silber und Kupfer liegen die Verhältnisse nicht so übersichtlich.

Fig. 8.

Multiplizieren wir $\overset{W}{\alpha}_M/(1 + k)$ mit dem errechneten $1 + k$, so finden wir „$\overset{W}{\alpha}_M$" als den „wahren Absorptionskoeffizienten" der untersuchten Metalle, dargestellt in Fig. 8 mit den Schockenschen Werten für $1 + k$. Für den Verlauf des „wahren Absorptionskoeffizienten" in einem größeren Wellenlängenbereich läßt sich hiernach kein einfaches Exponentialgesetz für den Zusammenhang mit $\lambda$ angeben. Nur in kleinen $\lambda$-Bereichen, wo eine Komponente des „wahren Absorptionskoeffizienten" sich besonders stark heraushebt vor den übrigen — wie etwa für $\lambda_K < \lambda \ll \lambda_L$, wobei wegen des Rückstoßelektronenzusatzes $\lambda > 0{,}2$ Å sein muß, die Photoemission erster Art — kann für den „wahren Absorptionskoeffizienten" eine einfache Abhängigkeit von $\lambda$ festgestellt werden. So konnten wir oben für $\lambda_K < \lambda \ll \lambda_L$ feststellen, daß hier

$$\overset{W}{\alpha}_M = \text{const} \cdot \lambda$$

angenommen werden darf.

*Zusammenfassung.*

1. Durch die Untersuchung der Elektronenemission dünner Metallschichten in monochromatischen Röntgenstrahlen ist der wahre „Absorptionskoeffizient" von Metallen zugänglich.

2. Die Elektronenemission von dicken Metallschichten ist unstetig an einer Absorptionskante, weil zu der primären Absorption noch eine sekundäre Absorption der Fluoreszenzstrahlung hinzutritt.

Der „wahre Absorptionskoeffizient" ist an den Absorptionskanten stetig und der Sprung im Schwächungskoeffizienten zeigt sich nur im „wahren Streukoeffizienten".

3. Für den Wellenlängenbereich $\lambda_K < \lambda \leqslant \lambda_L$ kann der „wahre Absorptionskoeffizient" proportional $\lambda$ und der Photoemissionskoeffizient proportional $\lambda^2$ angenommen werden.

Herrn Prof. Dr. L. Grebe danke ich für seine stete Anteilnahme und für die freundliche Förderung dieser Arbeit.

# Gitterkonstante und Korngröße bei Gold-Silberlegierungen.

Von **P. Wiest** in Stuttgart.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1933.)

Bestimmung der Gitterkonstanten mittels Präzisionsaufnahmen an gegossenen Einkristallen und rekristallisiertem vielkristallinen Material. Kontraktionsmaximum bei 75 Atom-% Au. Größter Unterschied der Gitterkonstanten beider Materialarten bei 75 Atom-% Au. Änderung der Gitterkonstante bei hohen Verformungsgraden. Rekristallisationskörner ändern bei nachträglichem starken Kornwachstum ihre Gitterkonstante nur wenig. Gegossene Körner bis herab zu 0,5 mm² zeigen die gleiche Gitterkonstante wie der Einkristall gleicher Konzentration.

*I. Gitterkonstanten der Gold-Silberlegierungen.* Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Silber in Kupfer zeigte sich das überraschende Ergebnis, daß bei gleichartig behandelten Versuchsproben prinzipielle Unterschiede in den Gitterkonstanten von Einkristallen und rekristallisiertem vielkristallinem Material sich ergaben[1]). Wurde beim Einkristall eine starke Gitterkontraktion gegenüber dem aus der Atomradiendifferenz errechneten linearen Verlauf festgestellt, so ergab sich für das vielkristalline Material eine Gitteraufweitung. Bei diesem System lösen sich die beiden Komponenten nur beschränkt ineinander. Versuche an Cu-Al-Legierungen[2]), wo ebenfalls unvollkommene Löslichkeit ineinander besteht, zeigten die erwähnten Unterschiede in den Gitterkonstanten von Einkristallen und vielkristallinem Material nicht. In vorliegender Arbeit wurde nun ein System mit vollkommener Löslichkeit auf solche Unterschiede hin untersucht. Gewählt wurde das binäre System Silber—Gold, einmal deshalb, weil hier sehr leicht Mischeinkristalle erhalten werden, vor allem aber deshalb, weil Silber und Gold dem Kupfer in vielen Eigenschaften weitgehend ähnlich sind.

Die Gitterkonstanten von Silber—Gold sind erst vor kurzem von Sachs und Weerts[3]) mit Hilfe von Präzisionsaufnahmen bestimmt worden.

---

[1]) P. Wiest, ZS. f. Phys. **74**, 225, 1932.

[2]) E. Schmid, Metallwirtschaft **11**, 372, 1932, Vortragsreferat. Eigene unveröffentlichte Versuche an einer Cu-Al-Legierung mit 5% Cu, die schon über 1 Jahr zurückliegen, ergaben ebenfalls keine Unterschiede der Gitterkonstanten von Einkristallen und vielkristallinem Material, die größer als der Meßfehler sind.

[3]) G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481, 1930. Von anderen früheren Untersuchungen soll abgesehen werden, da die Genauigkeit und die Übereinstimmung dieser Angaben gering ist.

Sie finden eine Gitterkontraktion, die bei 50 Atom-% ein Maximum gegenüber dem linearen, nach Atomprozenten aufgetragenen Verlauf zeigt, außerdem liegt der Gitterwert des am stärksten kontrahierten Mischkristalls erheblich tiefer als die beiden Gitterwerte der reinen Metalle. Es ist dies das einzige binäre System, bei dem eine Kontraktion unter den Gitterwert von einem der beiden reinen Komponenten bisher festgestellt werden konnte.

Die verwendeten Einkristalle wurden sämtlich durch langsame Abkühlung aus dem Schmelzfluß im Vakuum[1]) hergestellt unter Benutzung eines Hochfrequenzofens, Bauart Lorenz. Die Präzisionsaufnahmen zur Bestimmung der Gitterkonstanten sind in einer Kammer nach Dehlinger mit Hilfe der letzten Linien durchgeführt worden[2]). Die verwendete Kammer ist in einer früheren Arbeit[3]) beschrieben, ebenso der Gang der Auswertung und die Genauigkeitsgrenzen der angegebenen Werte. Auch bei vorliegender Arbeit wurde zur genauen Vermessung des Films gleichzeitig bei jeder Aufnahme eine Eichung mit Hilfe von Diamantpulver durchgeführt. Auf den Filmen ist die (331)-Diamantlinie vorhanden, mit ihrer Hilfe wurde der Reflexionswinkel der zunächstgelegenen (422)-Linie des Ag-Au-Mischkristalls bestimmt, und sodann mit Hilfe der quadratischen Form die Gitterkonstante errechnet.

Sämtliche erschmolzenen Legierungen wurden vor ihrer Weiterbehandlung etwa 6 Stunden bei 900° im Vakuumofen geglüht und dann in Wasser von Zimmertemperatur abgeschreckt. Nach Bestimmung der Einkristallgitterkonstante wurde der verwendete Einkristall mittels Hindurchschlagen durch eine Ziehdüse kaltverformt, und wieder im Vakuumofen bei 900° etwa $^1/_2$ Stunde geglüht. Von dem so erhaltenen rekristallisierten, vielkristallinen Material ist dann wieder die Gitterkonstante bestimmt worden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten für Einkristall und Vielkristall erfolgte also immer an der gleichen Probe; bei einem Teil der Legierungen sind die Bestimmungen an mehreren Kristallen wiederholt worden. Der Grad der Kaltverformung war durchweg etwa gleich groß. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tabelle 1 und Fig. 1 dargestellt.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, bestehen auch bei dieser Legierungsreihe weitgehende Unterschiede in den Gitterkonstanten für Einkristalle und vielkristallines Material. Zunächst zeigt sich auch hier, daß für die reinen Metalle eine Änderung der Gitterkonstante mit der Korngröße nicht

[1]) L. Graf, ZS. f. Phys. **65**, 388—416, 1931.
[2]) U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927.
[3]) P. Wiest, l. c.

eintritt. Erst mit zunehmendem Goldgehalt tritt ein Unterschied auf und erreicht seinen Höchstwert bei 75 Atom-%. Auffallend ist, daß die Kontraktion im Einkristall geringer ist als bei dem vielkristallinen Material. Die oben erwähnten Ag-Cu-Legierungen verhalten sich gerade umgekehrt, das vielkristalline Material zeigt eine Gitteraufweitung gegenüber dem linearen Verlauf.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von Gold-Silberlegierungen. Angabe des Goldgehaltes aus der Einwage.

| Goldgehalt | | Kristall | Gitterkonstante | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Einkristalle | | Vielkristalliges Material | |
| Gew.-% | Atom-% | Nr. | Einzelwert | Mittelwert | Einzelwert | Mittelwert |
| 0 | 0 | 1 | 4,0773 | 4,0773 | 4,0773 | 4,0773 |
| 37,94 | 25 | 1 | 4,0727 | | 4,0726 | |
| | | 2 | 4,0723 | 4,0723 | 4,0717 | 4,0721 |
| | | | 4,0719 | | | |
| 64,7 | 50 | 1 | 4,0687 | | | |
| | | 2 | 4,0683 | | 4,0673 | |
| | | 3 | 4,0688 | 4,0687 | 4,0671 | |
| | | 4 | 4,0689 | | 4,0673 | 4,0672 |
| 77,45 | 65 | 1 | 4,0674 | | 4,0656 | |
| | | | 4,0676 | 4,0675 | 4,0658 | 4,0657 |
| 84,85 | 75 | 1 | 4,0669 | | 4,0646 | |
| | | | | | 4,0646 | |
| | | 2 | 4,0677 | | 4,0643 | |
| | | 3 | 4,0671 | 4,0673 | 4,0643 | 4,0645 |
| | | 4 | 4,0675 | | | |
| 87,95 | 80 | 1 | 4,0676 | 4,0676 | 4,0643 | 4,0643 |
| 94,25 | 90 | 1 | 4,0686 | 4,0686 | 4,0671 | 4,0671 |
| 100 | 100 | 1 | 4,0706 | | 4,0706 | |
| | | 2 | 4,0701 | 4,0704 | 4,0706 | 4,0706 |

Ein Vergleich mit den Ergebnissen von Sachs und Weerts bestätigte einmal das Auftreten einer Gitterkontraktion. Weiterhin wird auch bestätigt, daß die Gitterwerte an der Stelle der stärksten Kontraktion unter den Ausgangswerten der reinen Komponenten liegen. Abweichungen finden sich darin, daß das Maximum der größten Kontraktion von uns bei etwa 75 Atom-% Au gegenüber 50 Atom-% bei Sachs und Weerts gefunden wird. Sodann stimmen die von Sachs und Weerts angegebenen vielkristallinen Gitterwerte nur teilweise mit den von uns angegebenen überein.

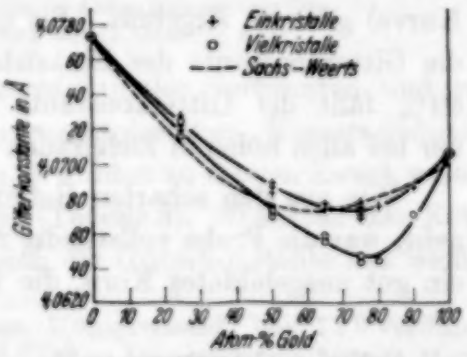



Fig. 1.
Gitterkonstanten von Gold-Silber-Legierungen.

Zwischen 0 und 50 Atom-% Au lassen sich die Werte von Sachs und Weerts im allgemeinen mit den vorliegenden vielkristallinen Werten vereinbaren, zwischen 50 und 100 Atom-% Au dagegen etwa mit denen der Einkristalle. Auf Grund des weiteren Ergebnisses dieser Arbeit (Teil II) ist es denkbar, daß durch irgendwelche Einflüsse der Vorbehandlung der Probenzustand auf der Goldseite anders war als auf der Silberseite. Außerdem braucht das von Sachs und Weerts vorgenommene Abschmirgeln der Probenoberfläche und Anlassen auf geeignete Temperaturen nicht ohne weiteres zu der oben angegebenen vielkristallinen Gitterkonstante führen, wie folgender Versuch zeigt: Wird ein Einkristall (75 Atom-% Au) mit $a = 4{,}0676$ Å oberflächlich abgeschmirgelt und $^1/_2$ Stunde bei 900° im Vakuum geglüht, so ergibt sich als „vielkristalline" Gitterkonstante $a = 4{,}0662$ Å, während der entsprechende Wert $a = 4{,}0645$ Å (aus Tab. 1) beträgt.

Ferner sind vielleicht Unterschiede in den Angaben für die Gitterkonstante durch die verschiedenen Untersuchungsmethoden entstanden. Sachs und Weerts (l. c.) bestimmen ihre Gitterkonstante mit der von van Arkel angegebenen Extrapolationsmethode, während in vorliegender Arbeit mit der Eichung gearbeitet wurde.

*II. Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Korngröße.* Im Verlauf der experimentellen Ausführung des ersten Teiles dieser Arbeit zeigte sich, daß auch bei vielkristallinem Material je nach der Vorbehandlung die Gitterkonstanten verschiedener Proben verschieden waren. Es sollen daher im folgenden die Verhältnisse bei vielkristallinem Material mit verschiedener Vorbehandlung näher untersucht werden.

Wird ein Einkristall mit 75 Atom-% Au vorsichtig durch eine Düse hindurchgezogen und jeweils nach verschiedenen Ziehgraden[1]) und einem Glühen von $^1/_2$ Stunde bei 900° eine Röntgenaufnahme gemacht, so ergibt sich für die Gitterkonstante das in Tabelle 2 und Fig. 2 (stark ausgezogene Kurve) gezeigte Ergebnis. Bis zu einem Ziehgrad von etwa 72% besteht die Gitterkonstante des Einkristalls, in einem Zwischengebiet von 72 bis 80% fällt die Gitterkonstante auf den „vielkristallinen" Wert herab, der bei allen höheren Ziehgraden beibehalten wird.

Wie aus den scharfen Reflexpunkten der Röntgenaufnahmen hervorgeht, war die Probe vollständig rekristallisiert. Auch das Schliffbild zeigt ein gut ausgebildetes Korn, die Korngrenzen sind durchweg sehr deutlich

[1]) Ziehgrad in Prozent: $\frac{q_0 - q_1}{q_0} 100$ ($q_0$ = Anfangsquerschnitt, $q_1$ = Endquerschnitt).

ausgeprägt. Die schwach ausgezogene Kurve der Fig. 2 gibt noch die bei den verschiedenen Ziehgraden bei halbstündigem Glühen erreichten und mikroskopisch ausgemessenen Korngrößen[1]) in Quadratmillimeter an. In dem Gebiet, in welchem die Einkristallgitterkonstante in die des vielkristallinen Materials übergeht, zeigt die Korngrößenkurve keinen besonders steilen Abfall.

Tabelle 2. Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Ziehgrad bei einer Legierung mit 75 Atom-% Au.

| Verformungsgrad, bezogen auf die Querschnittsänderung % | Korngröße nach dem Glühen $mm^2$ | Gitterkonstante Å |
|---|---|---|
| 8,03 | 0,51 | 4,0676 |
| 10,82 | 0,37 | — |
| 15,60 | 0,35 | — |
| 18,10 | 0,29 | — |
| 28,30 | 0,26 | 4,0679 |
| 58,40 | 0,20 | 4,0678 |
| 76,1 | 0,17 | 4,0665 |
| 77,4 | 0,16 | 4,0654 |
| 80,6 | 0,16 | 4,0649 |
| 87,5 | — | 4,0647 |
| 93,7 | 0,14 | 4,0649 |

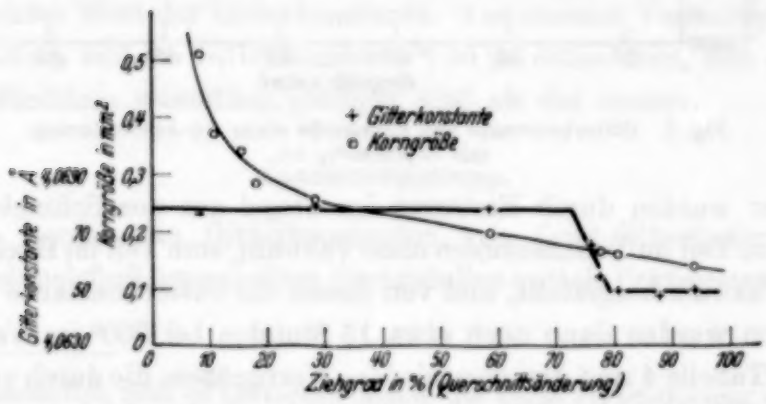



Fig. 2. Gitterkonstante und Korngröße in Abhängigkeit vom Verformungsgrad. Au-Ag-Legierung mit 75 Atom-% Au.

Wie verhält sich nun die Gitterkonstante des verformten und rekristallisierten Einkristalls bei einem nachfolgenden Kornwachstum? Die Proben der Punkte *A* und *B* der Fig. 3 wurden zu diesem Zweck weiter bei etwa 1000° mehrere Stunden geglüht (Tabelle 3). Während das Korn sehr stark gewachsen war, vergrößerte sich die Gitterkonstante nur wenig.

[1]) Die Schliffe wurden in kochendem Königswasser, das 1 : 9 verdünnt war, geätzt. Für die Mitteilung dieses sehr guten Ätzverfahrens bin ich Herrn Dr. Spanner, Pforzheim, zu Dank verpflichtet.

Das Korn der Probe *A* wuchs bis zur Größe *A'* an, dasjenige der Probe *B* bis zur Größe *B'* bzw. *B''*. Die Änderung der Gitterkonstante liegt bei diesem Vorgang an der Grenze der Meßbarkeit. Jedoch liegen alle drei Änderungen in der gleichen Richtung, so daß eine Vergrößerung vorliegen dürfte.

Tabelle 3. Gitterkonstante und Kornwachstum einer Legierung mit 75 Atom-% Au.

| Behandlung | Korngröße mm² | Gitterkonstante Å |
|---|---|---|
| **Probe B, Fig. 3** | | |
| Ziehgrad 77,4 %, ½ Std. bei 900° geglüht . . . | 0,16 | 4,0654 |
| Weiter 3½ Std. bei 990° geglüht . . . . . | 0,57 | 4,0659 |
| Weitere 6½ Std. bei 990° geglüht . . . . . | 0,63 | 4,0659 |
| **Probe A, Fig. 3** | | |
| Ziehgrad 76,1 %, ½ Std. bei 900° geglüht . . . | 0,17 | 4,0665 |
| Weitere 3 Std. bei 1000° geglüht . . . . . | 0,50 | 4,0668 |

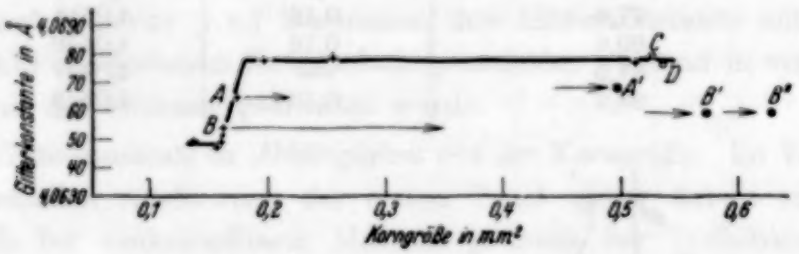



Fig. 3. Gitterkonstante und Korngröße einer Au-Ag-Legierung mit 75 Atom-% Au.

Ferner wurden durch Erstarren im Tiegel aus der Schmelze körnige Proben zum Teil im Tammannofen ohne Vakuum, zum Teil im Hochfrequenzofen im Vakuum hergestellt, und von diesen die Gitterkonstante bestimmt. Die Proben wurden dann noch etwa 15 Stunden bei 900° im Vakuum geglüht. In Tabelle 4 sind drei verschiedene Korngrößen, die durch verschieden schnelles Abkühlen der Schmelze gewonnen wurden, zusammen mit der Gitterkonstante aufgeführt. Leider gelang es auch bei starkem Abschrecken nicht, Korngrößen kleiner als 0,5 mm² zu erhalten. Wie der Vergleich von Tabelle 4 und 2 zeigt, ist bei gegossenen vielkristallinen Proben die Gitterkonstante deutlich größer als die des rekristallisierten Kornes; sie ist gleich der des Einkristalls (Punkte *C*, Probe Nr. 3 und *D*, Probe Nr. 2 der Fig. 3).

Das Ergebnis dieser Versuche ist folgendes: *Die Gitterkonstanten der vielkristallinen Proben sind je nach der Herstellungsweise verschieden.* Gegossene Körner und solche, die nach geringem Verformungsgrad durch Rekristallisation erhalten werden, ergeben eine Gitterkonstante, die mit

derjenigen des ebenfalls gegossenen Einkristalls identisch ist. Rekristallisationskörner mit vorausgehender starker Verformung haben eine kleinere Gitterkonstante als der Einkristall. Gleich große Körner, wie die gegossenen (Tabelle 4, Gußprobe Nr. 2 und 3), die durch starke Verformung und nachträgliches Kornwachstum entstehen, zeigen ebenfalls eine kleinere Gitterkonstante als der Einkristall. Die durch die Verformung hervorgerufenen Gitterstörungen[1]) werden offenbar durch die nachfolgende Glühbehandlung und Rekristallisation nur in geringem Maße entfernt. Es ergibt sich somit, daß die *Gitterkonstante keine eindeutige Funktion der Korngröße* ist. *Wahrscheinlich aber eine eindeutige Funktion des Verformungsgrades*[2]), *der Glühtemperatur und der Glühzeit.* Es gehört also zu jedem Tripel von Werten der letzteren Größen, nicht aber zu jeder Korngröße, ein bestimmter Wert der Gitterkonstante. Aus unseren Versuchen über das Kornwachstum und die Gitterkonstante[3]) ist zu entnehmen, daß die beiden letzteren Einflüsse wesentlich geringer sind als der erstere.

Tabelle 4. Gitterkonstanten von Gußproben verschiedener Korngröße einer Legierung mit 75 Atom-% Au.

| Gußprobe Nr. | Korngröße mm³ | Gitterkonstante Å |
|---|---|---|
| 1 | 1,53 | 4,0678 |
| 2 | 0,54 | 4,0676 |
| 3 | 0,53 | 4,0679 |

*Zusammenfassung.*

1. Es werden die Gitterkonstanten von Gold-Silberlegierungen an aus dem Schmelzfluß hergestellten Einkristallen mittels Präzisionsaufnahmen bestimmt.

[1]) Bekanntlich gibt es Gitterstörungen, die keine Verbreiterung der Debyelinien hervorrufen; siehe U. Dehlinger, ZS. f. Metallkde. **23**, 147, 1931. Wahrscheinlich sind die hier vermuteten Gitterstörungen der rekristallisierten Körner nach U. Dehlinger, Metallwirtschaft **12**, 48, 1933, mit einer Mosaikstruktur gleichzusetzen. Eine derartige Mosaikstruktur ist höchstens bei sehr weit getriebener Auflösung, z. B. mit dem Doppelspektrometer, als Verbreiterung nachzuweisen.

[2]) Nach P. Ludwik (vgl. G. Sachs, Mechan. Technologie d. Metalle, Leipzig 1925) folgt die Verfestigung beim Walzen, Zug an der Zerreißmaschine und Ziehen durch eine Düse derselben Kurve, wenn sie stets auf die Querschnittsänderung bezogen wird. Es kann daher der Verformungsgrad für diese Verformungsarten ganz allgemein definiert werden.

[3]) Vgl. auch die theoretischen Überlegungen von U. Dehlinger, Metallwirtschaft **12**, 48, 1933.

2. Dieselben Einkristalle werden stark verformt und dann $^1/_2$ Stunde bei 900° geglüht. Die Gitterkonstanten dieser rekristallisierten vielkristallinen Proben unterscheiden sich mit zunehmendem Goldgehalt immer stärker von denen der Einkristalle; am größten ist der Unterschied bei 75 Atom-% Au.

3. Verschieden stark verformte Einkristalle ergeben nach der Rekristallisation zwischen 72 und 80% Ziehgrad einen allmählichen Übergang zu der für vielkristallines Material gefundenen Gitterkonstante, bei höheren Ziehgraden bleibt die Gitterkonstante konstant.

4. Rekristallisationskörner mit starker vorangehender Verformung ändern nach zusätzlicher Glühbehandlung bei 1000° und einer Glühzeit bis zu 10 Stunden, trotz eines Kornwachstums bis zu 0,5 bis 0,6 mm² Größe, ihre Gitterkonstante nur wenig in Richtung zu der größeren Gitterkonstante für Einkristalle.

5. Gegossene Körner bis herab zu 0,5 mm² Größe zeigen die Gitterkonstante des Einkristalls.

Herrn Prof. Dr. Glocker habe ich für sein Interesse und seine Förderung dieser Arbeit zu danken, Herrn Privatdozent Dr. Dehlinger für die Anregung und seine Förderung. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für Überlassung von Apparaten und für sonstige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

*Stuttgart*, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

# Zur generellen Feldtheorie; Ableitung des Impulsenergiestromprojektors aus einem Variationsprinzip.

Von **J. A. Schouten** in Delft.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Dezember 1932.)

**Führt man in der projektiven Feldtheorie die einfachste von Feld und Welle abhängige Dichte $\overset{(r)}{\mathfrak{M}} + \overset{(r)}{\mathfrak{N}}$ als Weltfunktion ein, so liefert die Variation bei der Signatur $- + + + -$ einerseits die Impulsenergiegleichung, andererseits die eine Maxwellsche Gleichung (mit Stromterm). Bei der Signatur $+ + + + -$ treten dagegen in beiden Gleichungen Zusatzglieder auf. Dennoch ist letztere Signatur wahrscheinlich vorzuziehen.**

*Einleitung.* In einer vorigen Arbeit[1]) hat Verf. zusammen mit Herrn D. van Dantzig die projektive Feldtheorie behandelt und gezeigt, daß die Feldgleichungen der Gravitation und des Elektromagnetismus in dieser Theorie erhalten werden, wenn man die einfachst denkbare invariante Dichte $\overset{(r)}{\mathfrak{N}}$ als Weltfunktion einführt. Allerdings fehlt dann in der einen Maxwellschen Gleichung noch der Stromterm. Das Fehlen dieses Terms ist ja schon aus der nichtprojektiven Theorie bekannt, und man kennt auch das wohl zuerst von Weyl angegebene Mittel, diesen Übelstand zu beseitigen: man addiere zur Weltfunktion die Dichte $\overset{(r)}{\mathfrak{M}}$, die bis auf einen konstanten Faktor durch Multiplikation der linken Seite der Diracschen Gleichung von links her mit $\overset{(r)}{\mathfrak{e}}\,\overline{\Psi}\eta$ entsteht. Es soll gezeigt werden, wozu dieser Weg in der projektiven Theorie führt und insbesondere welchen Einfluß die durch die projektive Behandlung entstehenden Zusatzglieder auf das Resultat ausüben. Zunächst wird im Gegensatz zur oben zitierten Arbeit weder die Realität von $\omega^2$, noch das Verschwinden der Zusatzglieder (die alle den Faktor $p - 2q$ enthalten) vorausgesetzt. Wir lassen also die Wahl zwischen der Signatur $- + + + -$ ($\omega^2 > 0$) und $+ + + + -$ ($\omega^2 < 0$)[2]) noch offen. Es zeigt sich, daß $\overset{(r)}{\mathfrak{M}}$ dann und nur dann praktisch

---

[1]) J. A. Schouten u. D. van Dantzig, ZS. f. Phys. **78**, 639—667, 1932; hier zitiert als G. F. III.

[2]) Vielleicht ist die Signatur $- - - - +$ ($\omega^2 > 0$) für die Rechnung praktischer als die eben an zweiter Stelle genannte mit ihr physikalisch äquivalente, wir ziehen in dieser Arbeit aber letztere vor, um die Formeln von G. F. III ohne Vorzeichenwechsel benutzen zu können.

reell ist und daß sein Verschwinden dann und nur dann das Verschwinden der Divergenz des Stromvektors nach sich zieht, wenn das Produkt von $p-2q$ mit dem reellen Teil von $\omega$ verschwindet. Es muß (+ + + —-Signatur der Raumzeitwelt vorausgesetzt) also entweder $\omega^2<0$ sein oder $p-2q$ verschwinden, oder beides zugleich, d. h. Zusatzglieder können nur bei $\omega^2<0$ auftreten. Da aber in diesem Falle $q^2-2pq+2p>0$ ist, und der Impulsenergiepunktsatz verlangt, daß $q=2$ also $p<2$ ist, kann $p-2q$ nicht verschwinden und der Sachverhalt ist also so, daß bei $-+++-, \omega^2>0$ (oder auch bei $+----+, \omega^2<0$) die Zusatzglieder nicht auftreten *können*, bei $+++++-$, $\omega^2<0$ (oder auch bei $-----+$, $\omega^2>0$) dagegen auftreten *müssen*. Dennoch wird die Rechnung im zweiten Falle bedeutend einfacher und eleganter, weil alsdann die $\alpha^r$ und $\alpha^{[rs]}$ hermitisch symmetrisch werden.

Die Variation ergibt einen symmetrischen Impulsenergiestromprojektor, der in zwei Teile zerlegt werden kann. Der Affinorteil, der eigentliche Impulsenergietensor, enthält die beiden schon bekannten Terme, die vom Gravitationsfeld und vom elektromagnetischen Feld herrühren, ferner zwei Terme, die von der Wellenfunktion $\Psi$ stammen, einen ohne $p-2q$ und einen Zusatzterm mit $p-2q$. Gleich Null gesetzt ergibt dieser Teil die Differentialgleichung für das von einer Elektronwelle erzeugte gravitoelektromagnetische Feld. Der zweite Teil ergibt gleich Null gesetzt die neue Maxwellsche Gleichung, die sich dadurch von der gewöhnlichen unterscheidet, daß sich zur Divergenz des elektromagnetischen Bivektors eine Divergenz eines von der Wellenfunktion herrührenden Bivektors gesellt. Dieser letzte Bivektor enthält aber $p-2q$, d. h. die Maxwellsche Gleichung ändert sich nicht, wenn $p-2q=0$ ist. W. Pauli und J. Solomon[1]) haben, ausgehend von der Einstein-Mayerschen Theorie eine Impulsenergiestromgröße aufgestellt, die mit unserer Größe für den Spezialfall $p=0$ [dies ist eben der Spezialfall der projektivisierten Einstein-Mayerschen Theorie[2]), vgl. die Fig. 1] übereinzustimmen scheint. Sie gehen nicht von einem Variationsprinzip aus (das sich in der vierdimensionalen nicht projektivisierten Einstein-Mayerschen Theorie wohl

[1]) W. Pauli u. J. Salomon, Journ. de phys. (7) **3**, 452, 582, 1932. Herr Pauli war so freundlich, mir das Manuskript des zweiten Teiles dieser Arbeit zur Verfügung zu stellen, wofür ich hier meinen besten Dank ausspreche.

[2]) Wie sich diese Theorie projektivisieren läßt, ist von J. A. Schouten und D. van Dantzig, Proc. Amsterdam **34**, 1398—1407, 1931 gezeigt.

schwer durchführen ließe), sondern stellen drei Forderungen auf, die in unserer Schreibweise lauten würden:

$$\overset{R}{\nabla}{}^{i} T_{ij} = e s^k F_{jk},$$
$$\overset{R}{\nabla}{}^{i} T_{i0} = 0,$$
$$T_{ij} = T_{ji};$$

sie suchen dann aus der Wellenfunktion $\psi$ und $\overline{\psi}$ Funktionen zu bestimmen, die diesen Gleichungen genügen. Der von uns verfolgte Weg ist einfacher: ist die Weltfunktion einmal angenommen, so ergibt sich der von der Welle herrührende Impulsenergiestromprojektor zwangläufig und die aufgestellten Forderungen sind automatisch erfüllt, auch die letzte, so daß spätere Symmetrisierung sich erübrigt.

Ob mit der neuen Impulsenergiegleichung und der neuen Maxwellschen Gleichung etwas anzufangen ist, mögen jetzt die Physiker entscheiden. Lassen sich die Zusatzglieder mit $p - 2q$ nicht mit den experimentellen Tatsachen in Übereinstimmung bringen, so gibt es schließlich einen Ausweg, Rückkehr zur Signatur $- + + + -$[1]).

*1. Die Weltfunktion der Diracschen Welle.* In G. F. III gaben wir der Diracschen Gleichung die Form

$$\alpha^{\varkappa} \left\{ \frac{h}{i} \nabla_{\varkappa} - \left( \frac{e}{k} - mci \right) q_{\varkappa} \right\} \Psi = 0; \varkappa, \lambda, \mu, \nu, \dots = 0, 1, 2, 3, 4 \quad (1,1)$$

oder

$$\frac{h}{i} \alpha^{\varkappa} (\partial_{\varkappa} + \Lambda_{\varkappa}) \Psi + \left( \frac{e}{k} - mci \right) \alpha^0 \Psi = 0. \quad (1,2)$$

Beim Übergang zum Orthogonalsystem (c) (G. F. III, S. 649) und Berücksichtigung des Grades von $\Psi$ geht diese Gleichung über in

$$\frac{h}{i} (\alpha'^{j} \partial_j + \alpha^b \Lambda_b) \Psi - mci \alpha^0 \Psi = 0^{2}); \begin{matrix} a, \dots, g = 0, 1, 2, 3, 4 \\ h, \dots, m = 1, 2, 3, 4 \end{matrix} \quad (1,3)$$

und infolge G. F. III (10, 9)[3]):

$$\alpha^{\varkappa} \left( \Lambda_{\varkappa} - \overset{R}{\Lambda}_{\varkappa} \right) = - \tfrac{1}{4} (p - 2q) q_{\lambda\mu} \alpha^{\lambda\mu} \alpha^0 \quad (1,4)$$

---

[1]) Den in G. F. III, D. 649, sowie in früheren Arbeiten vertretenen Standpunkt, daß die Signatur $- + + + -$ a priori als die richtige ausgezeichnet wäre, möchte ich hier ausdrücklich als verlassen bezeichnen.

[2]) $\alpha'^{\nu}$ ist der Vektorteil von $\alpha^{\nu}$:

$$\alpha'^{\nu} = A^{\nu}_{\lambda} \alpha^{\lambda} = \mathcal{A}^{\nu}_{\lambda} \alpha^{\lambda} + q^{\nu} q_{\lambda} \alpha^{\lambda} \text{ [vgl. G. F. III (3, 12)].}$$

[3]) Diese Formel sei hier gleichzeitig verbessert, das falsche Vorzeichen ist eine Folge der falschen Vorzeichen rechts in G. F. III (9. 7, 9, 13) und Fußnote 2 auf S. 661, die übrigens das Endresultat in G. F. III nicht beeinträchtigt haben.

sowie G. F. III (4, 8) und (9, 9) in

$$\frac{h}{i}\alpha'^{\mu}\overset{R}{\nabla}_{\mu}\Psi - mci\alpha^{0}\Psi - \frac{p-2q}{4}\frac{h}{i}q_{ij}\alpha^{ij0}\Psi = 0 \qquad (1,5)$$

in welcher Form der Einfluß der Parameter $p$ und $q$, die Abweichung der projektiven Übertragung (Symbol $\nabla$), von der Riemannschen (Symbol $\overset{R}{\nabla}$) deutlich hervortritt. ($\nabla$ geht in $\overset{R}{\nabla}$ über für $p=0$, $q=0$.)

Als Weltfunktion $\overset{(v)}{\mathfrak{M}}$ wählen wir die linke Seite dieser Gleichung, von links multipliziert mit $q\frac{\varkappa}{c}\overset{(v)}{\mathfrak{e}}\overline{\Psi}\eta$ [1]).

Im Gegensatz zu G. F. III wollen wir zunächst nichts über die Reellität der Größe $\omega$ voraussetzen. Da $F_{\lambda\mu}$ reell ist und G. F. III (4, 1) im Falle allgemeiner $p, q$

$$q_{\lambda\mu} = \frac{1}{q}\frac{k}{c}F_{\lambda\mu} \qquad (1,6)$$

lautet [während $\varkappa/c^2$ gleich dem Ausdruck G. F. III (10, 6) ist], so folgt aus G. F. III (3, 6), daß $q_\lambda$ nicht mehr reell zu sein braucht (da $x_\lambda$ reell ist), daß aber $k\omega$ jedenfalls reell ist.

Wir haben also

$$\overset{(v)}{\mathfrak{M}} = q\frac{\varkappa}{c}\overset{(v)}{\mathfrak{e}}\left\{\frac{h}{i}\overline{\Psi}\eta\alpha'^{j}\overset{R}{\nabla}_{j}\Psi - mci\overline{\Psi}\eta\alpha^{0}\Psi - \frac{p-2q}{4q}\frac{hk}{ic}F_{ij}\overline{\Psi}\eta\alpha^{[ij]0}\Psi\right\}. \qquad (1,7)$$

Wie in D. E.[2]) S. 279 bewiesen, ist

$$(\eta\alpha'^{k})_{AB} = (\eta\alpha'^{k})_{BA},\ (\eta\alpha^{0})_{AB} = -(\eta\alpha^{0})_{BA},\ (\eta\alpha^{[ij]0})_{AB} = (\eta\alpha^{[ij]0})_{BA} \qquad (1,8)$$

und diese Größen sind alle reell.

Folglich ist

$$\overset{(v)}{\overline{\mathfrak{M}}} = q\frac{\varkappa}{c}\overset{(v)}{\mathfrak{e}}\left\{-\frac{h}{i}\left(\overset{R}{\nabla}_{j}\overline{\Psi}\right)\eta\alpha'^{j}\Psi - mci\overline{\Psi}\eta\alpha^{0}\Psi + \frac{p-2q}{4q}\frac{hk}{ic}F_{ij}\overline{\Psi}\eta\alpha^{[ij]0}\Psi\right\} \qquad (1,9)$$

---

[1]) Der Faktor $q\frac{\varkappa}{c}$ bewirkt, daß bei dem späteren Zusammenfügen der beiden Weltfunktionen die rechte Seite der einen Maxwellschen Gleichung richtig den Stromvektor darstellt. Es ist $\overset{(v)}{\mathfrak{e}} = \overset{(v)}{\mathfrak{G}}{}^{1/2}$, $\overset{(v)}{\mathfrak{G}} = \mathrm{Det}\, G_{\lambda\mu}$. während $\eta$ der D. E.[2]) S. 279 definierte Bivektor im Spinraum ist. [In G. F. III (8. 20) ist $-\eta$ statt $\eta$ verwendet.]

[2]) J. A. Schouten, Journ. of Math. and Phys. **10**, 239—283, 1931; hier zitiert als D. E.

und, da $\overset{R}{\nabla}_l (\eta\, \alpha'^k) = 0$ ist,

$$\overset{(\nu)}{\mathfrak{M}} - \overline{\overset{(\nu)}{\mathfrak{M}}} = q \frac{\varkappa}{c} \overset{(\nu)}{\mathfrak{e}} \left\{ \frac{h}{i} \overset{R}{\nabla}_j (\overline{\Psi}\, \eta\, \alpha'^j\, \Psi) \right.$$

$$\left. - \frac{p - 2q}{4q} \frac{h}{c} \frac{k + \bar{k}}{i} F_{ij}\, \overline{\Psi}\, \eta\, \alpha^{[ij]0}\, \Psi \right\} \qquad (1,10)$$

Hieraus folgt, daß der Imaginärteil von $\overset{(\nu)}{\mathfrak{M}}$ gleich der Divergenz einer Dichte vom Gewicht $+1$ ist, d. h. daß $\overset{(\nu)}{\mathfrak{M}}$ „praktisch reell" ist, wenn und nur wenn

$$(p - 2q)\ (k + \bar{k}) = 0. \qquad (1,11)$$

Dies ist der Fall, wenn entweder

1. $p - 2q = 0$ und $k$ beliebig ist. In diesem Falle ist nach G. F. III (7, 8) $k$ reell, da die Gravitationskonstante positiv ist, oder wenn

2. $k + \bar{k} = 0$, d. h. wenn $k$, und folglich auch $\omega$, rein imaginär ist. Da die Gravitationskonstante positiv ist, muß dann $q^2 - 2pq + 2p > 0$ sein.

Im folgenden werden wir voraussetzen, daß $\overset{(\nu)}{\mathfrak{M}}$ praktisch reell ist. Dann folgt aus (1, 10), daß *infolge* der Diracschen Gleichung

$$\overset{(\nu)}{\mathfrak{e}}\ \overset{R}{\nabla}_\mu (\overline{\Psi}\, \eta \alpha^\mu\, \Psi) = \overset{(\nu)}{\mathfrak{e}}\ \overset{R}{\nabla}_j (\overline{\Psi} \eta \alpha'^j\, \Psi) = \partial_j \left( \overset{(\nu)}{\mathfrak{e}}\ \overline{\Psi} \eta \alpha'^j \Psi \right) = 0 \qquad (1,12)$$

ist (da $\overset{(\nu)}{\mathfrak{M}} = 0$ ist, wenn $\Psi$ eine Lösung der Diracschen Gleichung).

Zum Fall 2. kann man noch bemerken, daß $\omega^2 < 0$ zur Folge hat, daß die Signatur von $G_{\lambda\mu}$ gleich 4 wird (während für $\omega^2 > 0$ die Signatur 3 war). Das durch G. F. III (3, 19) definierte Koordinatensystem $(c)$, in bezug auf welches

$$-G_{00} = G_{11} = G_{22} = G_{33} = -G_{44} = +1 \qquad (1,13)$$

war, ist nämlich im Falle $\omega^2 < 0$ nicht reell, da $q_\lambda$ dann imaginär ist. Man kann in diesem Falle neben $(c)$ ein reelles orthogonales Bezugssystem $(\dot{c})$ einführen, $\dot{a}, \dot{b}, \dot{c}, \ldots = \odot, 1, \ldots, 4$ mit Hilfe der Gleichung

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^\nu_\odot &= i\, \mathcal{A}^\nu_0 = i q^\nu = {}^*q^\nu \\ \mathcal{A}^\odot_\lambda &= -i\, \mathcal{A}^0_\lambda = i q_\lambda = {}^*q_\lambda \end{aligned} \qquad (1,14)\ ^1)$$

${}^*q^\nu$ und ${}^*q_\lambda$ sind dann reell, $\alpha^\nu$ ist aber nicht mehr reell und hat in bezug auf $(\dot{c})$ vier reelle Komponenten $\alpha^k$ und eine rein imaginäre $\alpha^\odot = -i\alpha^0$

---

[1]) Da $q_0 = -1$, $q^0 = +1$ ist also $q_\odot = -i$, $q^\odot = -i$.

($\alpha^0$ bleibt natürlich reell). Nach G. F. III (8, 22) sind die $\eta\alpha^{\dot\varepsilon}$ hermitisch symmetrisch und folglich ist auch $\eta\alpha^\nu$ in diesem Falle (d. h. für $\omega^2 < 0$) *hermitisch symmetrisch*, d. h.

$$\eta_{AC}\alpha^{\nu C}_{\cdot\cdot B} = \bar\eta_{BC}\bar\alpha^{\nu C}_{\cdot\cdot A} = \eta_{BC}\bar\alpha^{\nu C}_{\cdot\cdot A};\ (\bar\eta = \eta) \qquad (1,15)$$

ist hermitisch symmetrisch in $AB$, da ja $(\nu)$ ebenfalls ein reelles Bezugssystem ist und vermittels reeller Transformationen aus $(\dot\varepsilon)$ entsteht. Auch $\eta\alpha^{[\lambda\nu]}$ ist hermitisch symmetrisch, und diese Symmetrieeigenschaften ergeben natürlich eine bedeutende Vereinfachung der Rechnung. Da $\alpha^\nu$ nicht länger reell ist, gibt es eine Konjugierte, und zwar ist

$$\left.\begin{aligned} \bar\alpha^\lambda &= \alpha^\lambda + 2q^\lambda q_\nu\alpha^\nu = \alpha^\lambda - 2q^\lambda\alpha^0,\\ \bar\alpha^k &= \alpha^k,\\ \bar\alpha^\odot &= -\alpha^\odot. \end{aligned}\right\} \qquad (1,16)$$

Da $\alpha^0$ reell bleibt, ist

$$\bar\alpha^0 = -\alpha^0, \quad \text{aber} \quad \overline{\bar\alpha^0} = \alpha^0\ ^1). \qquad (1,17)$$

*2. Die Variation.* Die Variation von $\overset{(\nu)}{\mathfrak{M}}$ nach $\Psi$ und $\overline{\Psi}$ ergibt die Diracschen Gleichungen. Um den Impulsenergiestromprojektor zu bekommen, hat man die Variation von $\overset{(\nu)}{\mathfrak{M}}$ zu berechnen, wenn $G_{\lambda\mu}$ unter der Nebenbedingung

$$\delta(-\omega^2) = x^\lambda x^\mu \delta(G_{\lambda\mu}) = 0 \qquad (2,1)$$

variiert wird, und $\Psi$ nicht variiert wird. Durch die Variation von $G^{\lambda\mu}$ ist die Variation von $\alpha^\lambda$ noch nicht völlig bestimmt. Man kann $\delta(\alpha^\lambda)$ aber durch die folgenden Forderungen einschränken.

1. Wird das Bezugssystem $(c)$ mitvariiert, d. h. dem variierten $G_{\lambda\mu}$ angepaßt, so soll $\delta(\alpha^a) = 0$ sein. (Es ist erlaubt, dieses anzunehmen, da $\alpha^{(a}\alpha^{b)} = G^{ab}$ und $\delta(G^{ab}) = 0$ ist.)

2. Setzt man $\delta(\mathcal{A}^a_\lambda) = d^a{}_\lambda$, so soll der Affinorteil von $d_{[\lambda\mu]}$ verschwinden[2]).

---

[1]) Es ist ausdrücklich zu bemerken, daß wir die Reellität im Spinraum nicht ändern, komplex konjugiert sein bedeutet also im Spinraum nach wie vor: komplex konjugierte Bestimmungszahlen haben in bezug auf diejenigen Koordinatensysteme, in bezug auf welche $\alpha^0$, $\alpha^1$, ..., $\alpha^4$ reell sind, $\alpha^\odot$ aber rein imaginär. In der Raumzeitwelt bezieht sich aber das komplex konjugierte auf das System $(\dot\varepsilon)$ oder $(\nu)$, nicht auf $(c)$; $\bar\alpha^\nu$ und $\alpha^\nu$ haben in bezug auf $(c)$ verschiedene, aber *reelle* Bestimmungszahlen. Der Bivektor $\eta'$, den wir in D. E. S. 279 in reeller Weise aus $\alpha^0$, $\alpha^1$, ..., $\alpha^4$ gebildet haben, bleibt also *reell*, und ebenso der Bivektor $\eta' = \eta\alpha^0$.

[2]) Stellt man diese Forderung nicht, so verschwindet der (willkürliche) Affinorteil von $d_{[\lambda\mu]}$ infolge der Diracschen Gleichung sowieso aus dem Endresultat. Vgl. W. Weyl, Elektron und Gravitation. ZS. f. Phys. **56**, 330—352, 342, 1929.

Ferner muß natürlich $\delta(q^\lambda) = \omega^{-1}\,\delta(x^\lambda) = 0$ sein, d. h. es ist

$$\delta(\mathcal{A}_a^\nu q^a) = -d^\nu_{.0} = 0 \tag{2,2}$$

und

$$\delta(G^{\nu\mu}) = G^{ab}\,\delta(\mathcal{A}_a^\nu\,\mathcal{A}_b^\mu) = -2\,d^{(\nu\mu)}. \tag{2,3}$$

Setzt man

$$\delta(G^{\nu\mu}) = H^{\nu\mu}, \tag{2,4}$$

so folgt aus (2,1):

$$H^{\nu\mu}\,q_\nu\,q_\mu = 0 \tag{2,5}$$

und es ergibt sich:

$$d^{\nu\mu} = -\tfrac{1}{2}H^{\nu\mu} - q^{[\nu}H^{\mu]0} \tag{2,6}$$

und folglich

$$\delta(\alpha^\nu) = \delta(\mathcal{A}_a^\nu\,\alpha^a) = -d^\nu_{.\mu}\,\alpha^\mu = (\tfrac{1}{2}H^{\nu\mu} + q^{[\nu}H^{\mu]0})\,\alpha_\mu. \tag{2,7}$$

Für die Variation von $\overset{(\nu)}{\mathfrak{W}}$ folgt unter Benutzung der Diracschen Gleichungen:

$$\delta\overset{(\nu)}{\mathfrak{W}} = \frac{\varkappa}{c^4}\overset{(\nu)}{\mathfrak{e}}\,T_{\lambda\mu}H^{\lambda\mu}, \tag{2,8}$$

wo

$$T_{ij} = \frac{q}{2}\,c\,\mathfrak{R}\frac{h}{i}\,\overline{\Psi}\,\eta\,\alpha'_{(i}\overset{R}{\nabla}_{j)}\,\Psi - \frac{(p-2q)}{4}\,\frac{hk}{i}\,F_{k(i}\,\overline{\Psi}\,\eta\,\alpha^k_{.j)}{}^0\,\Psi, \tag{2,9}$$

$$T_{0i} = \frac{qc}{2k}\left\{-e\,\overline{\Psi}\,\eta\,\alpha'_i\,\Psi + \frac{p-2q}{4}\,\frac{hk}{i}\overset{R}{\nabla}{}^j\,\overline{\Psi}\,\eta\,\alpha'_{[ji]}\,\alpha^0\,\Psi\right\} \tag{2,10}$$

($\mathfrak{R}$ = „reeller Teil von“) [1]).

Es ist

$$\partial_k\left(\overset{(\nu)}{\mathfrak{e}}\,T^{0k}\right) = 0 \tag{2,11}$$

infolge der Diracschen Gleichungen.

Nehmen wir jetzt $\overset{(\nu)}{\mathfrak{W}}$ zusammen mit der Weltfunktion des Feldes (Gravitation und Elektromagnetismus) $\overset{(\nu)}{\mathfrak{N}}$ aus G. F. III, S. 655 [2]), so ist die totale Weltfunktion

$$\overset{(\nu)}{\mathfrak{W}} = \overset{(\nu)}{\mathfrak{W}} + \overset{(\nu)}{\mathfrak{N}}. \tag{2,12}$$

---

[1]) Für $p = 2q$, $k$ reell, ist $T_{0k}$ reell und es verschwinden die Zusatzglieder, für $p \neq 2q$ ist $k$ und demzufolge auch $T_{0k}$ rein imaginär, $T_{\odot i} = i\,T_{0i}$ dagegen reell.

[2]) Es ist $\overset{(\nu)}{\mathfrak{N}} = \overset{(\nu)}{\mathfrak{e}}\,N$ und $N = N_{\omega\mu\lambda}{}^{\omega}\,G^{\mu\lambda}$. $N_{\omega\mu\lambda}{}^{\nu}$ ist die in gewöhnlicher Weise berechnete Krümmungsgröße der projektiven Übertragung. Vgl. G. F. III, S. 655.

Variation von $\overset{(v)}{\mathfrak{R}}$ ergibt für allgemeine Werte von $p$ und $q$ den Impulsenergiestromprojektor

$$K_{\lambda\mu} - \frac{1}{2} K g_{\lambda\mu} - 2\frac{r^2}{q^2}\frac{k^2}{c^2}\left(F_\lambda^{\ \varrho} F_{\mu\varrho} - \frac{1}{4} F_{\varrho\sigma} F^{\varrho\sigma} g_{\lambda\mu}\right)$$

$$+ \frac{2}{q}\frac{k}{c} r^2 q_{(\lambda} \overset{R}{\nabla}_{|\varrho|} F_{\mu)}^{\ \ \varrho}; \quad r^2 = q^2 - 2pq + 2p. \tag{2,13}$$

Der Anschluß an die gewöhnliche Relativitätstheorie fordert also

$$k^2 = -\frac{\varkappa q^2}{2r^2}. \tag{2,14}$$

Variation von $\overset{(v)}{\mathfrak{W}}$ führt demnach zu der *Impulsenergiegleichung*:

$$K_{ij} - \frac{1}{2} K g_{ij} + \frac{\varkappa}{c^2}\left(F_i^{\ k} F_{jk} - \frac{1}{4} F_{kl} F^{kl} g_{ij}\right)$$

$$+ \frac{\varkappa}{c^2}\left\{\Re\frac{qh}{2i} c\,\overline{\Psi}\eta\alpha'_{(i}\overset{R}{\nabla}_{j)}\Psi - \frac{(p-2q)}{4}\frac{hk}{i} F_{l(i}\,\overline{\Psi}\eta\alpha'^{l}_{\ \ j)}\Psi\right\} = 0 \tag{2,15}$$

und der *neuen Maxwellschen Gleichung*:

$$\overset{R}{\nabla}_j F_i^{\ j} - e\,\overline{\Psi}\eta\alpha'_i\Psi + \frac{p-2q}{4}\frac{hk}{i}\overset{R}{\nabla}^l\left\{\overline{\Psi}\eta\alpha'_{[l}\alpha'_{j]}\Psi\right\} = 0 \tag{2,16}$$

wobei

$$k = \frac{q}{r}\sqrt{-\frac{\varkappa}{2}}, \quad r^2 = q^2 - 2pq + 2p \tag{2,17}$$

ist. Schreibt man

$$L_{ij} = \frac{p-2q}{4}\frac{hk}{i}\,\overline{\Psi}\eta\alpha'_{[i}\alpha_{j]}\alpha^0\Psi. \tag{2,18}$$

so lautet die neue Maxwellsche Gleichung

$$\overset{R}{\nabla}_j F_i^{\ j} = e s_i + \overset{R}{\nabla}_j L_i^{\ j}. \qquad (s_i = \overline{\Psi}\eta\alpha'_i\Psi) \tag{2,19}$$

Wird (2, 15) mit $g^{ij}$ überschoben, so folgt unter Benutzung der Diracschen Gleichungen

$$K = i\frac{q}{2}\varkappa m\,\overline{\Psi}\eta\alpha^0\Psi - \frac{\varkappa}{c^2}\frac{1}{8}(p-2q)\frac{hk}{i}F_{ij}\,\overline{\Psi}\eta\alpha^{[i}\alpha^{j]}\Psi$$

$$= i\frac{q}{2}\varkappa m\overline{\Psi}\eta\alpha^0\Psi - \frac{\varkappa}{c^2}\frac{1}{2}F_{ij}L^{ij}. \tag{2,20}$$

Demzufolge ist

$$\overline{\Psi}\eta\alpha^r\Psi = s^r - \frac{2}{q\varkappa m}\left(K + \frac{\varkappa}{c^2}\frac{1}{2}F_{ij}L^{ij}\right)iq^r. \tag{2,21}$$

Falls der Vektor

$$s'^k = \overline{\Psi}\eta\alpha^{0k}\Psi \tag{2,22}$$

nicht verschwindet, ist der Bivektor $L^{ij}$ zweiblättrig. Er kann so zerlegt werden, daß das eine Blatt in der Ebene von $s^k$ und $s'^k$ liegt und das andere in der dazu senkrechten Ebene. Ein besonderer Fall tritt ein, wenn $\overline{\Psi}$ dieselbe Richtung hat wie $\Psi$. Dann ist $\overline{\Psi}\eta\alpha^{0[ac]}\Psi$ ein einfacher Bivektor, dessen Ebene im Nullkegel liegt[1]), und da

$$s^c = \overline{\Psi}\eta\alpha'^c\Psi = -\overline{\Psi}\eta\alpha^0\alpha^0\alpha'^c\Psi = q_a\overline{\Psi}\eta\alpha^{0[ac]}\Psi, \tag{2,23}$$

liegen $s^c$ und $q^c$ in dieser Ebene. Die Richtung von $s^c$ ist also eine Nullrichtung, und der Affinorteil von $\overline{\Psi}\eta\alpha^{0[ac]}\Psi$ verschwindet. Da dieser Teil aber gerade gleich $L^{ac}$ ist, verschwindet $L^{ij}$.

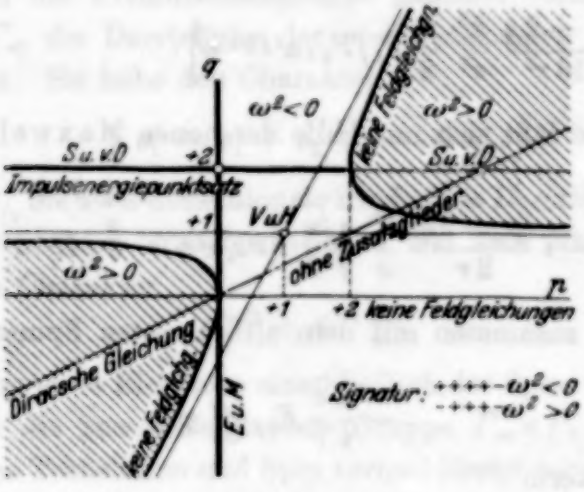



Fig. 1.

*3. Die Spinterme in der Wellengleichung für $p \neq 2q$.* Sollte sich herausstellen, daß der Fall $p \neq 2q$ den Vorzug verdient, so werden die Zusatzglieder in der Wellengleichung zweiter Ordnung, die aus dem Zusatzglied

$$-(p-2q)\frac{1}{4q}\frac{k}{c}\frac{h}{i}F_{ij}\alpha^{ij0}\Psi \tag{3,1}$$

in der Diracschen Gleichung (1, 5) entstehen, bedeutungsvoll. Zur Berechnung dieser Zusatzglieder empfiehlt es sich, von $\Psi$ wieder zu $\psi$ zurück-

[1]) An anderer Stelle soll gezeigt werden, daß dieser Satz aus der von F. Klein (Diss. Bonn 1868, abgedruckt in Math. Ann. **23**, 539, 1884; vgl. auch Math. Ann. **2**, 198, 1870) zuerst aufgedeckten Korrespondenz zwischen Linienkoordinaten in $E_3$ und Punktkoordinaten auf einer quadratischen Hyperfläche in $E_5^*$ folgt.

zukehren, also zur Gleichung G. F. III (9, 16), die jetzt infolge der Glieder (3, 1) die Form

$$\left\{\alpha'^j \frac{h}{i} \overset{R}{\nabla}_j - \frac{e}{c} \alpha'^j \varphi_j - mc\, i\alpha^0 - \frac{1}{4q} \frac{k}{c} \frac{h}{i} (p-2q) F_{ij} \alpha'^{ij} \alpha^0\right\} \psi' \quad (3,2)$$

hat. Bei Vernachlässigung der Glieder, die infolge des Gravitationsfeldes entstehen (und die also eine Korrektion auf einer Korrektion liefern würden), entstehen in der Gleichung zweiter Ordnung fünf Korrektionsglieder:

$$(p-2q)\left\{\frac{i}{r} \frac{h^2}{c} \sqrt{\frac{\varkappa}{2}} F^{jk} \alpha_k{}^0 \nabla_j \psi + \frac{i}{4r} \frac{h^2}{c} \sqrt{\frac{\varkappa}{2}} (\overset{R}{\nabla}_j F_{ik}) \alpha^{jik0} \psi \right.$$

$$+ \frac{1}{r} \frac{eh}{c^2} \sqrt{\frac{\varkappa}{2}} \varphi^i F_{ij} \alpha^{j0} \psi - \frac{i}{2r} mh \sqrt{\frac{\varkappa}{2}} F_{ij} \alpha^{ij} \psi$$

$$\left. - \frac{p-2q}{16r^2} \frac{h^2}{c^2} \frac{\varkappa}{2} F_{ij} F_{kl} \alpha^{ijkl} \psi\right\}. \quad (3,3)$$

Der zweite Term läßt sich mit Hilfe der neuen Maxwellschen Gleichung überführen in

$$-i \frac{(p-2q)}{2r} \frac{h^2}{c} \sqrt{\frac{\varkappa}{2}} \left(e s_i \alpha^{i0} + \overset{R}{\nabla}_j L_i^{\cdot j} \alpha^{i0}\right) \psi. \quad (3,4)$$

Der vierte gibt zusammen mit dem altbekannten Spinterm

$$-\frac{h}{i} \frac{e}{c} F_{ij} \alpha^{ij} \psi \quad (3,5)$$

den neuen Spinterm

$$\left(-\frac{h}{i} \frac{e}{c} - i \frac{p-2q}{2r} mh \sqrt{\frac{\varkappa}{2}}\right) F_{ij} \alpha^{ij} \psi; \quad r^2 = q^2 - 2pq + 2p. \quad (3,6)$$

Es ist bemerkenswert, daß infolge des Imaginärwerdens von $k$ für $p - 2q \neq 0$ das Zusatzglied dieselbe Reellität hat wie das alte Glied. Sämtliche Zusatzglieder können natürlich nur dann Bedeutung erlangen, wenn $r$ sehr klein ist, d. h. wenn der Bildpunkt der Theorie, der auf der Geraden $q = 2$ liegen muß, sehr nahe an die Hyperbel heranrückt.

# Beitrag zur Gruppentheorie der Valenzzustände.

Von **S. C. Kar** in Kalkutta.

(Eingegangen am 4. Dezember 1932.)

Es wird eine im Anschluß an Slaters Ideen aufgebaute gruppentheoretische Methode mitgeteilt, wonach die Berechnung der Valenzzustände des Atoms ohne Bezugnahme auf die Permutationsgruppe gelingt.

1. Im nachstehenden will ich eine gruppentheoretische Methode angeben, die die Valenzzustände eines Atoms in einfacher Weise zu berechnen gestattet. Die Einfachheit rührt davon her, daß man in Anlehnung an Slaters[1]) Ideen die Permutationsgruppe gänzlich vermeiden kann.

2. Es sei $\Gamma_m$ die Darstellung der $m$-dimensionalen unitären Gruppe durch sich selbst. Sie habe den Charakter

$$\sum \varepsilon_1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_m .$$

Es sei ebenso $\Gamma_{1/2}$ die zwei-dimensionale irreduzible Darstellung der unitären Gruppe $U_2$ der linearen Transformationen von zwei Variablen. Sie hat bekanntlich den Charakter

$$e^{i\omega/2} + e^{-i\omega/2}.$$

Im Zustandsraum eines Elektrons einschließlich des Spins ist dann bekanntlich maßgebend die zusammengesetzte Gruppe $\Gamma_m \times \Gamma_{1/2}$, wenn Wechselwirkung zwischen Translation und Spin vernachlässigt wird. Wir bezeichnen sie mit $\Gamma'_{2m}$ und merken uns, daß sie den Charakter

$$(\sum \varepsilon_1) \cdot (e^{i\omega/2} + e^{-i\omega/2}) = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2 + \cdots + \varepsilon'_{2m} = \sum \varepsilon'_1$$

hat. Das Substrat dieser Darstellung $\Gamma'_{2m}$ bilden nicht die von Weyl[2]) zugrundegelegten spinfreien, sondern die den Spin enthaltenden Zustandsfunktionen (wie bei Slater). ($m$ ist $= 2l + 1$, wenn man sich auf Zustände fester Energie von bestimmter azimutaler Quantenzahl $l$ beschränkt.) Falls nun im Atom $n\,(\leqq 2m)$-Elektronen vorliegen, so ist nach dem Pauliprinzip die einzig zulässige Darstellung die antisymmetrische, in diesem Falle nämlich die nach Weyl mit $\{\Gamma'_{2m}\}^n$ zu bezeichnende. Sie hat offenbar den Charakter

$$\sum \varepsilon'_1 \cdot \varepsilon'_2 \cdot \ldots \varepsilon'_n,$$

---

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293 ff., 1929.

[2]) H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. 2. Auflage, 1931.

wobei die Summation über die $\frac{(2m)!}{n!\,(2m-n)!}$-Glieder vom Typus $\varepsilon_1'\cdot\varepsilon_2'\cdot\ldots\varepsilon_n'$ zu erstrecken ist.

Nun läßt sich nach einem von Waring[1]) angegebenen Verfahren leicht zeigen, daß

$$\sum\varepsilon_1'\cdot\varepsilon_2'\cdot\ldots\varepsilon_n' = \sum_{i_1 i_2\ldots}\delta(i_1 i_2\ldots)\,\frac{(\sigma_1')^{i_1}\,(\sigma_2')^{i_2}\ldots}{(1^{i_1}i_1!)\,(2^{i_2}i_2!)\ldots}$$

ist, wobei $\sigma_1' = \Sigma\varepsilon_1'$, $\sigma_2' = \Sigma(\varepsilon_1')^2$, usw. und $\delta(i_1 i_2\ldots) = +1$ oder $-1$, je nachdem $n - \Sigma i_1$ eine gerade oder ungerade Zahl ist. Die Summation ist so vorzunehmen, daß dabei die Gleichung

$$i_1 + 2i_2 + 3i_3 + \cdots = n$$

bestehe. Beweis:

$$\sum\varepsilon_1'\cdot\varepsilon_2'\cdot\ldots\varepsilon_n'$$

gleich dem Koeffizient von $(-1)^n y^n$ in

$$(1-\varepsilon_1' y)\,(1-\varepsilon_2' y)\ldots(1-\varepsilon_{2m}' y),$$

d. h. in

$$e^{\Sigma ln(1-\varepsilon_1' y)},$$

d. h. in

$$e^{-y\sigma_1'}\cdot e^{-\frac{y^2}{2}\sigma_2'}\ldots,$$

d. h. in

$$\sum_n y^n \sum_{i_1 i_2\ldots}\frac{(\sigma_1')^{i_1}\,(\sigma_2')^{i_2}\ldots}{(1^{i_1}i_1!)\,(2^{i_2}i_2!)\ldots}\cdot(-1)^{i_1+i_2+\cdots},$$

wobei die innere Summation durch

$$i_1 + 2i_2 + 3i_3 + \cdots = n$$

eingeschränkt ist. Infolgedessen wird

$$\sum\varepsilon_1'\cdot\varepsilon_2'\ldots\varepsilon_n' = \sum_{i_1 i_2\ldots}\delta(i_1 i_2\ldots)\,\frac{(\sigma_1')^{i_1}\,(\sigma_2')^{i_2}\ldots}{(1^{i_1}i_1!)\,(2^{i_2}i_2!)\ldots}$$

Um nun den Charakter von $\{\Gamma_{2m}'\}^n$ nach den verschiedenen Valenzen zerlegen zu können, bemerken wir zunächst, daß

$$\sigma_1' = \sigma_1\,(e^{i\omega/2} + e^{-i\omega/2})$$
$$\sigma_2' = \sigma_2\,(e^{i\omega} + e^{-i\omega}) \text{ usw.},$$

---

[1]) W. Burnside u. Panton, Theory of Equations II, S. 92, 1904.

wo $\sigma_1 = \sum \varepsilon_1$, $\sigma_2 = \sum (\varepsilon_1)^2$, usw. ist, und schreiben dann

$$\sum \varepsilon_1' \cdot \varepsilon_2' \dots \varepsilon_n' = \sum_{i_1 i_2 \dots} \delta(i_1 i_2 \dots) \frac{(\sigma_1)^{i_1} (\sigma_2)^{i_2} \dots}{(1^{i_1} i_1!) (2^{i_2} i_2!) \dots} \times$$
$$(e^{i\omega/2} + e^{-i\omega/2})^{i_1} (e^{i\omega} + e^{-i\omega})^{i_2} (e^{3i\omega/2} + e^{-3i\omega/2})^{i_3} \dots$$

Hierin ist enthalten das $\times$-Produkt einer Darstellung von $\Gamma_m$ mit der dem Valenzzustand $2s$ ($s$ = Spinquantenzahl) entsprechenden Darstellung von $\Gamma_{1/2}$. Den Charakter des ersten Anteils erhält man dann einfach als

$$\sum_{i_1 i_2 \dots} \delta(i_1 i_2 \dots) \frac{(\sigma_1)^{i_1} (\sigma_2)^{i_2} \dots}{(1^{i_1} i_1!) (2^{i_2} i_2!) \dots} \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{4\pi} (e^{i\omega/2} + e^{-i\omega/2})^{i_1} \cdot$$
$$\cdot (e^{i\omega} + e^{-i\omega})^{i_2} (e^{3i\omega/2} + e^{-3i\omega/2})^{i_3} \dots \sin(2s+1)\frac{\omega}{2} \sin\frac{\omega}{2} d\omega$$

mit Hilfe der auflösenden Funktion[1]) $\dfrac{\sin(2s+1)\frac{\omega}{2}}{\sin\frac{\omega}{2}}$.

Dabei mußte offenbar darauf geachtet werden, daß sich $\sigma_1, \sigma_2$, usw. gegenüber der auflösenden Integration wie Konstanten verhalten, da es sich hier zunächst lediglich um Spinkoppelungen handelt. (Mathematisch: die Variablen $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$ sind unabhängig von $\omega$). Nach leichten Umformungen wird nun der Ausdruck

$$= \sum_{i_1 i_2 \dots} \delta(i_1 i_2 \dots) \frac{(\sigma_1)^{i_1} (\sigma_2)^{i_2} \dots}{(1^{i_1} i_1!) (2^{i_2} i_2!) \dots} \times$$
$$\left[\text{das absolute Glied in } -\frac{1}{2}\left(z+\frac{1}{z}\right)^{i_1}\left(z^2+\frac{1}{z^2}\right)^{i_2} \dots \left(z^{2s+1}-\frac{1}{z^{2s+1}}\right)\cdot\left(z-\frac{1}{z}\right)\cdot\right]$$

Hiermit ist die Aufgabe gelöst, den dem Valenzzustand $2s$ des Atoms zugehörigen Charakter auszusondern, welcher dann auf Grund der Drehgruppe in bekannter Weise in die den verschiedenen Multiplettermen entsprechenden Charaktere aufgelöst werden kann.

3. Um jetzt einzusehen, daß diese Formel mit der von Weyl[2]) mit Bezugnahme auf die Permutationsgruppe erhaltenen übereinstimmt, betrachte man eine symmetrische Permutationsgruppe von $n$ Individuen. Es sei der Charakter der Klasse $(i_1 i_2, \dots)$ mit $\underset{c}{\chi}(i_1 i_2, \dots)$ bezeichnet, entsprechend der Youngschen Größe $c$, also der zugehörigen irreduziblen

[1]) C. Eckart, Rev. Mod. Phys. **2**, 305, 1930.
[2]) H. Weyl, l. c. S. 292.

Darstellung dieser Gruppe. Falls diese Darstellung durch das Pauliprinzip erlaubt ist, also einen etwa mit der Spinquantenzahl $s$ zu kennzeichnenden Valenzzustand darstellt, so hat die Klasse $(i, i_2 \ldots)$ in der reziproken Darstellung (nach der Regel von Frobenius) den Charakter

$$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{s}{\chi}}\,(i_1\, i_2 \ldots)$$

$$= \text{dem Koeffizient von } y^{n-s} \text{ in } (1+y)^{i_1}\,(1+y)^{i_2} \ldots (1-y)$$

$$= \text{dem Koeffizient von } z^{-(2s+1)} \text{ in } (1+z^2)^{i_1}\,(1+z^4)^{i_2} \ldots (1-z^2)/z^{n+1}$$

$$= \text{dem absoluten Glied in } -\frac{1}{2}\left(z+\frac{1}{z}\right)^{i_1}\left(z^2+\frac{1}{z^2}\right)^{i_2}\cdots\left(z^{2s+1}-\frac{1}{z^{2s+1}}\right)\left(z-\frac{1}{z}\right).$$

Demnach können wir den oben erhaltenen, dem Valenzzustand $2s$ zugehörigen Charakter schreiben als

$$\sum_{i_1 i_2 \ldots} \delta\,(i_1\, i_2 \ldots)\cdot\frac{(\sigma_1)^{i_1}\,(\sigma_2)^{i_2}\ldots}{(1^{i_1} i_1!)\,(2^{i_2} i_2!)\ldots}\cdot\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{s}{\chi}}\,(i_1\, i_2 \ldots)$$

$$= \sum_{i_1 i_2 \ldots} \underset{s}{\chi}\,(i_1\, i_2 \ldots)\cdot\frac{(\sigma_1)^{i_1}\,(\sigma_2)^{i_2}\ldots}{(1^{i_1} i_1!)\,(2^{i_2} i_2!)\ldots}.$$

Dieser Ausdruck ist aber genau der von Weyl. Allerdings ist bei obigem Beweis die Gültigkeit der Formel auf die durch das Pauliprinzip erlaubten Darstellungen der Permutationsgruppe eingeschränkt, während sie bei Weyl allgemeiner gilt. Er reicht jedoch in allen atomtheoretischen Anwendungen eben des Pauliprinzips wegen völlig aus.

4. Am Schluß sei ein Nebenergebnis verzeichnet (das sich übrigens auch aus der Weylschen Analyse ergeben hatte). Es geht nämlich aus dem obigen klar hervor, daß im Gesamtzustand $\{\Gamma'_{2m}\}^n$ des Atoms jeder Valenzzustand als irreduzibler Bestandteil nur einmal auftritt.

*Kalkutta*, University College of Science, 17. November 1932.

(Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

# Über einige Beziehungen zwischen klassischer Statistik und Quantenmechanik.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1933.)

**Es wird auf die formale Analogie zwischen den Differentialgleichungen für die Lagewahrscheinlichkeit eines mechanischen Systems nach der klassischen Statistik und der Quantenmechanik hingewiesen, die sich auch als Gleichungen für die Bewegung eines Schwarmes gleichartiger Teilchen, eine Diffusion, deuten lassen. Als physikalische Ursachen für diese Diffusion werden im klassischen Fall die Stöße der Moleküle der umgebenden Substanz, im quantenmechanischen Fall die Unschärfebeziehungen erkannt. Die kräftefreie Diffusion im letzteren Falle wird diskutiert und eine einfache Ableitung der Unschärferelation auf dieser Basis gegeben. Der Gedankengang läßt sich auf die klassische Diffusion übertragen und man kann für die Streuung der Lagen und Geschwindigkeiten eine Ungleichung ableiten, die zur Heisenbergschen Unschärfebeziehung in enger Analogie steht. Die gefundene Beziehung läßt sich auch auf ein einzelnes Teilchen und allgemeiner auf ein beliebiges mechanisches System übertragen, wo sie aussagt, daß die gleichzeitige Messung von Lage und zugehöriger Geschwindigkeit wegen der Brownschen Bewegung nur mit einer maximalen Genauigkeit möglich ist. Die Beziehung dieses Ergebnisses zu dem Problem, mit welcher Genauigkeit man mit einem mechanischen Meßinstrument eine physikalische Größe messen kann, wird erörtert, wobei es sich zeigt, daß bei sinngemäßer Auffassung auch hier eine nicht überschreitbare Genauigkeitsgrenze existiert. Zum Schluß wird die Frage, warum die klassische Diffusionsgleichung für eine reelle Dichtefunktion mit reellem Diffusionskoeffizienten, die Schrödingergleichung hingegen für eine komplexe Funktion mit imaginärem Diffusionskoeffizienten gilt, vom Standpunkt der Wellenmechanik beleuchtet und zu den Problemen der Beobachtbarkeit physikalischer Größen und der Umkehrbarkeit bzw. Nichtumkehrbarkeit der Naturvorgänge in Beziehung gesetzt.**

Im folgenden soll von einigen Beziehungen zwischen der klassischen Statistik — der klassischen Diffusionstheorie und der Theorie der Brownschen Bewegung — einerseits und der Quantenmechanik andererseits die Rede sein, die sich aus formalen Gründen ergeben und, obwohl sie zum Teil manchem bekannt sein dürften, in diesem Zusammenhang meines Wissens noch nicht behandelt worden sind. Insbesondere läßt sich zeigen, daß sich die Heisenbergschen Unschärferelationen auch auf Vorgänge übertragen lassen, die von der klassischen Statistik beherrscht werden, und daß sich dadurch neue Gesichtspunkte zu der oft behandelten Frage nach der Grenze der Meßmöglichkeit mit einem Meßinstrument erbringen

lassen. Es wird ferner versucht, auch die physikalische Bedeutung der erwähnten formalen Ähnlichkeiten und Unterschiede zu präzisieren.

1. Die klassische Diffusionstheorie wird durch die verallgemeinerte Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \cdot \Delta u - \operatorname{div}(u\mathfrak{v}) \tag{1}$$

beherrscht[1]), worin $u(x, y, z, t)$ die Konzentration als Funktion von Ort und Zeit, $D$ den (als konstant angenommenen) Diffusionskoeffizienten und $\mathfrak{v}$ den Geschwindigkeitsvektor der durch äußere Kräfte hervorgerufenen Konvektionsströmung bedeuten. Die Lösung dieser Gleichung unter gegebenen Randbedingungen liefert die Konzentrationsverteilung in jedem künftigen Zeitpunkt, wenn die Verteilung im gegenwärtigen Zeitpunkt bekannt ist.

Deutet man den Diffusionsversuch als Kollektivversuch an einer Raumgesamtheit mit vielen, gleichartigen Teilchen, so ist $u\,\mathrm{d}V$ die relative Häufigkeit derjenigen Bestandteile der Gesamtheit, die bei diesem Kollektivversuch zur Zeit $t$ in dem Volumenelement $\mathrm{d}V$ aufgefunden werden, wenn $u$ der Normierungsbedingung

$$\iiint u\,\mathrm{d}V = 1 \tag{2}$$

für alle $t$ genügt. Bei Vertauschung der Raumgesamtheit mit einer virtuellen Gesamtheit verwandelt sich die Diffusionsgleichung (1) in eine Gleichung für die „Wahrscheinlichkeitsdichte" $u$ der Lage eines Einzelteilchens, die als Funktion der Zeit berechnet werden kann, wenn sie zur Zeit Null bekannt ist: die Smoluchowskische Differentialgleichung für die Brownsche Bewegung eines Einzelteilchens unter der Wirkung von äußeren Kräften[2]).

Es läßt sich zeigen, daß die Smoluchowskische Gleichung Spezialfall einer anderen Differentialgleichung ist, die unter sehr allgemeinen Bedingungen für die Brownsche Bewegung eines beliebigen mechanischen Systems abgeleitet werden kann und gewöhnlich als Fokker-Plancksche Differentialgleichung bezeichnet wird[3]). Sie läßt sich nach Schrödinger[4]) in der Form

$$\frac{\partial u}{\partial t} = F u \tag{3}$$

---

[1]) Vgl. z. B. Frank-Mises, Differential- u. Integralgleichungen d. math. Physik **2**, 248.

[2]) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **43**, 1105, 1915.

[3]) Vgl. u. a. F. Zernike, Handb. d. Phys. Bd. III, S. 457.

[4]) E. Schrödinger, Ann. de l'Inst. H. Poincaré 1931, S. 296ff. S. Ber. Berl. Akad. 1931, S. 148; vgl. auch J. Metadier, C. R. **193**, 1173, 1931.

schreiben, worin $F$ einen bestimmten Differentialoperator bedeutet, der sich für den Fall, wo das System ein Teilchen unter der Wirkung einer Kraft ist, nach (1) auf $F = D\,\Delta - \operatorname{div} \mathfrak{v}$ reduziert.

Die Differentialgleichung (3) ist, worauf ebenfalls Schrödinger[1]) aufmerksam gemacht hat, formal identisch mit der zeitabhängigen Schrödingerschen Differentialgleichung der Wellenmechanik für die Wellenfunktion $\psi$, die gewöhnlich in der Form

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \tag{4}$$

geschrieben wird, worin $H$ den Hamiltonschen Operator für das betreffende mechanische Problem bedeutet.

Nach der statistischen Auffassung der Wellenmchanik ist auch diese Gleichung eine „Wahrscheinlichkeitsgleichung", da sie gestattet, aus der Kenntnis von $\psi(q)$ zur Zeit Null diese Größe zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt zu berechnen, und die „Wahrscheinlichkeitsamplitude" $\psi$ mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $w$ für den Aufenthalt des Systems in einem bestimmten Volumenelement des $q$-Raumes durch die Beziehung

$$w = \psi\psi^* \tag{5}$$

verknüpft ist ($\psi^*$ konjugiert komplexer Wert zu $\psi$), wofern $\psi$ der Normierungsbedingung

$$\int \dots \int \psi\psi^*\,\mathrm{d}V = 1 \tag{6}$$

genügt.

In Umkehrung des obigen Gedankenganges kann man die durch (5) gegebene Größe $w$ auch hier wieder als Dichte der Phasenpunkte einer großen Zahl gleichartiger und einander nicht beeinflussender Systeme im $q$-Raum auffassen. Die Gleichung (4) regelt dann die Veränderung dieser Dichteverteilung und gestattet, aus der Kenntnis der Dichtefunktion zur Zeit Null die Dichte in irgendeinem späteren Zeitpunkt zu berechnen.

In dem besonderen Spezialfall, in welchem das Einzelsystem ein Massenpunkt von der Masse $m$ ist, der unter der Wirkung von Kräften steht, die sich aus einem Potential $U$ ableiten, lautet die Gleichung (4)

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + U\psi. \tag{7}$$

Die Diskussion dieser Gleichung lehrt, wie zuerst Ehrenfest[2]) gezeigt hat, daß der Schwerpunkt eines den obigen Bedingungen gehorchenden

[1]) E. Schrödinger, Ann. de l'Inst. H. Poincaré 1931, S. 296ff. S. Ber. Berl. Akad. 1931, S. 148; vgl. auch J. Metadier, C. R. **193**, 1173, 1931.

[2]) P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **45**, 455, 1927.

Teilchenschwarmes sich im gewöhnlichen, dreidimensionalen Raum so bewegt, wie es die klassische Mechanik verlangt, wenn auf die Teilchen die gegebenen Kräfte einwirken, daß aber außerdem der Teilchenschwarm um diesen Schwerpunkt sich durch eine Art Diffusion ausbreitet. Wir haben also hier in Analogie zu der Bewegung eines Teilchenschwarmes gemäß der klassischen Diffusionsgleichung (1) eine Konvektionsströmung mit überlagerter Diffusion vor uns.

Da uns nur die letztere Erscheinung interessiert, wollen wir im folgenden das äußere Kraftfeld gleich Null setzen. Die Gleichungen (1) und (7) werden dann formal identisch, nämlich

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \cdot \Delta u, \tag{8}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \varepsilon \cdot \Delta \psi, \tag{9}$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\varepsilon = \frac{ih}{4\pi m}. \tag{10}$$

Unter den gleichen Rand- und Anfangsbedingungen lauten demnach die Lösungen von (8) und (9) vollkommen gleich. Einen wesentlichen Unterschied bildet freilich der Umstand, daß im quantenmechanischen Fall nicht die (im allgemeinen komplexe) Funktion $\psi$, sondern gemäß (5) ihre Norm als Dichtefunktion auftritt, und daß ferner hier der „Diffusionskoeffizient" $\varepsilon$ nach (10) rein imaginär ist. Auf die physikalische Bedeutung dieses Umstandes kommen wir weiter unten zurück.

2. Der tiefere Grund für die in der Gegenüberstellung des § 1 zutagetretende Analogie zwischen der Bewegung eines Teilchenschwarmes nach der klassischen Diffusionstheorie und nach der Quantenmechanik liegt darin, daß in beiden Fällen die Geschwindigkeit der einzelnen individuellen Teilchen des Schwarmes voneinander verschieden ist und einem statistischen Gesetz gehorcht.

Im ersteren Falle rührt dies davon her, daß die Teilchen durch die Moleküle der umgebenden Substanz unregelmäßige Stöße erleiden, wodurch sich der Impuls der Teilchen nach Größe und Richtung ununterbrochen verändert, derart, daß zwischen den Impulsänderungen verschiedener Teilchen keine Beziehung besteht. Dies macht sich bei der Betrachtung eines Einzelteilchens in seiner unregelmäßigen Brownschen Bewegung

bemerkbar, bei der Betrachtung eines Teilchenschwarmes darin, daß bei gegebenen Anfangslagen der Teilchen und der „makroskopisch" gemessenen Anfangsgeschwindigkeit Null die Teilchen in Wirklichkeit über den Schwarm unregelmäßig verteilte mikroskopische Geschwindigkeiten besitzen und sich daher die Anfangsverteilung im Laufe der Zeit in der für die Diffusion charakteristischen Weise verändert.

Im quantenmechanischen Fall hat die Annahme einer bestimmten Ausgangsdichteverteilung des Teilchenschwarmes von selbst zur Folge, daß die Bedingung verschwindender Anfangsgeschwindigkeit aller Teilchen nicht streng erfüllt sein kann. Denn nach der die Quantentheorie fundamental beherrschenden Heisenbergschen Unschärferelation würde eine vollkommen genaue Angabe über die Anfangsgeschwindigkeit der Teilchen nur bei völliger Unkenntnis über die Anfangslagen möglich sein. Da nun über die Anfangslagen durch Angabe der Ausgangsdichteverteilung bereits eine bestimmte Kenntnis vermittelt ist, muß eine entsprechende Unschärfe der Anfangsgeschwindigkeit, d. h. eine bestimmte statistische Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten der Schwarmteilchen zugelassen werden. Dadurch aber folgt notwendig, daß nach einer gewissen Zeit eine Änderung der Anfangsdichteverteilung, also eine „Diffusion" des Schwarmes eingetreten sein muß.

Daß die Ungenauigkeit der Angaben über die Lagen der Teilchen des diffundierenden Schwarmes zusammen mit der Ungenauigkeit der Angaben über die Geschwindigkeiten (bzw. die Impulse) wirklich der Heisenbergschen Unschärferelation genügt, wurde von Heisenberg[1]), Kennard[2]) u. a. gezeigt. Es möge hier eine kurze Ableitung für den eindimensionalen Fall gegeben werden, die ohne Benutzung der Transformationstheorie allein von der Gleichung (9) und der zu ihr konjugiert komplexen Gebrauch macht[3]), die im eindimensionalen Falle lauten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \varepsilon \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= -\varepsilon \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Sei $x_0$ die Anfangslage eines Teilchens des Schwarmes, $v$ seine Anfangsgeschwindigkeit und $x$ seine Lage nach der Zeit $t$, dann gilt

$$x = x_0 + vt. \tag{12}$$

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927.

[2]) E. H. Kennard, ebenda **44**, 326, 1927.

[3]) Für einige Hinweise hierzu bin ich Herrn K. Löwner, Prag, zu Dank verpflichtet.

Der Schwerpunkt falle zur Zeit Null in den Koordinatenursprung und seine Anfangsgeschwindigkeit sei gleich Null, also $\bar{x}_0 = 0$ und $\bar{v} = 0$, es ist dann nach (12) selbstverständlich auch $\bar{x} = 0$ für alle $t$. Durch Bildung des quadratischen Mittelwertes von (12) erhält man

$$\bar{x}^2 = \bar{x}_0^2 + 2\,(\overline{x_0 v})\,t + \bar{v}^2 \cdot t^2. \tag{13}$$

Definitionsgemäß gilt

$$\bar{x}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\, \psi\, \psi^*\, \mathrm{d}\, x. \tag{14}$$

Durch Benutzung der Gleichungen (11) und unter der Voraussetzung, daß $\psi$ im Unendlichen in genügend hoher Ordnung verschwindet, erhält man nach einfacher Rechnung aus (14)

$$\frac{\mathrm{d}\,(\bar{x}^2)}{\mathrm{d}\,t} = 2\,\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\psi \frac{\partial\, \psi^*}{\partial\, x} - \psi^* \frac{\partial\, \psi}{\partial\, x}\right) \mathrm{d}\, x, \tag{15}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\,(\bar{x}^2)}{\mathrm{d}\,t^2} = -8\,\varepsilon^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial\, \psi}{\partial\, x} \frac{\partial\, \psi^*}{\partial\, x}\, \mathrm{d}\, x, \tag{16}$$

$$\frac{\mathrm{d}^3\,(\bar{x}^2)}{\mathrm{d}\,t^3} = 0. \tag{17}$$

Aus (17) folgt, daß $\bar{x}^2$ eine quadratische Funktion der Zeit sein muß, in Übereinstimmung mit (13); für $\bar{v}^2$ folgt also als Koeffizient von $t^2$ in (13) aus (16)

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}^2\,(\bar{x}^2)}{\mathrm{d}\,t^2} = -4\,\varepsilon^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left|\frac{\partial\, \psi}{\partial\, x}\right|^2 \mathrm{d}\, x. \tag{18}$$

Nach Heisenberg[1]) folgt nun aus der selbstverständlichen Ungleichung (19)

$$\left|\frac{x}{2\,\bar{x}^2}\,\psi + \frac{\partial\, \psi}{\partial\, x}\right|^2 \geqq 0 \tag{19}$$

mit Benutzung von (6) und (14)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left|\frac{\partial\, \psi}{\partial\, x}\right|^2 \mathrm{d}\, x \geqq \frac{1}{4\,\bar{x}^2},$$

[1]) W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Leipzig 1930. S. 13ff.

und hieraus nach (17)

$$\overline{x^2} \cdot \overline{v^2} \geqq -\varepsilon^2. \tag{20}$$

Führt man durch die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \Delta x &= \sqrt{\overline{x^2}}, \\ \Delta p &= m\sqrt{\overline{v^2}} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

die Unschärfen der Orts- und der Impulsbestimmung in dem betrachteten Teilchenschwarm ein, so folgt aus (20) mit Benutzung von (10) für ihr Produkt die Heisenbergsche Beziehung

$$\Delta x \Delta p \geqq \frac{h}{4\pi}. \tag{22}$$

Das Gleichheitszeichen gilt darin dann und nur dann, wenn die Ungleichung (19) in eine Gleichung übergeht. Die Integration derselben liefert für $\psi$

$$\psi = \text{Const}\ e^{-\frac{x^2}{4(\Delta x)^2}}, \tag{23}$$

also für die Dichte $w$ des Teilchenschwarmes nach (5) mit Berücksichtigung von (6) die Gaußsche Verteilung

$$w = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta x} e^{-\frac{x^2}{2(\Delta x)^2}}. \tag{24}$$

Hat $\psi$ für $t = 0$ die besondere Gestalt (23), dann folgt aus (15) $\frac{\mathrm{d}(\overline{x^2})}{\mathrm{d}t} = 0$, und daher verschwindet in (13) der Koeffizient von $t$. Liegt also eine entsprechende Ausgangsverteilung der Lagen in dem betrachteten Teilchenschwarm vor, dann ist in ihm gleichzeitig $(\overline{x_0 v}) = 0$, die Streuungen der Lagen und die der Anfangsgeschwindigkeiten der einzigen Teilchen sind also voneinander statistisch unabhängig. Umgekehrt folgt jedoch aus dem Bestehen der Dichteverteilung (24) zur Zeit Null keineswegs von selbst die statistische Unabhängigkeit der Lagen und Geschwindigkeiten und daher auch nicht das Verschwinden des linearen Gliedes in (13).

3. Gemäß dem zu Beginn des § 2 Gesagten liegt es nahe, die obige, an die Heisenbergsche Unschärferelation im quantenmechanischen Fall anknüpfende Überlegung auf den Fall der klassischen Diffusion zu übertragen. Wir beschränken uns auch hier auf den eindimensionalen Fall mit verschwindender Konvektionsströmung, gehen also von der Gleichung (8) aus, die in einer Dimension lautet

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \tag{25}$$

wobei $u$ nach (2) der Bedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u \, \mathrm{d}x = 1 \tag{26}$$

genügt. Die Unschärfe des Teilchenschwarmes definieren wir durch die Größe $\bar{x}^2$ gemäß

$$\bar{x}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 u \, \mathrm{d}x. \tag{27}$$

Für $t = 0$ soll der Schwerpunkt des Schwarmes wieder im Koordinatenursprung liegen, also $\bar{x}_0 = 0$ gelten.

Wir suchen zunächst das Analogon zu der Gleichung (13) abzuleiten, die ausdrückt, wie die anfangs vorhandene Unschärfe $\bar{x}_0^2$ in dem diffundierenden Teilchenschwarm im Laufe der Zeit zunimmt. Wir finden zunächst unter Benutzung der Gleichung (25) und unter der Annahme, daß $u$ im Unendlichen in genügend hoher Ordnung verschwindet:

$$\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{+\infty} x u \, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial u}{\partial t} \mathrm{d}x = D\int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \mathrm{d}x = 0.$$

Der Schwerpunkt des Schwarmes bleibt also, wie ja wegen des Fehlens einer Konvektionsströmung unmittelbar einleuchtet, dauernd in Ruhe und es gilt für alle Zeiten $\bar{x} = 0$.

Aus (27) folgt ferner auf ähnliche Weise

$$\frac{\mathrm{d}(\bar{x}^2)}{\mathrm{d}t} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial u}{\partial t} = D\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \mathrm{d}x = 2D, \tag{28}$$

$\bar{x}^2$ ist also eine lineare Funktion der Zeit von der Gestalt

$$\bar{x}^2 = \bar{x}_0^2 + 2Dt. \tag{29}$$

Der Vergleich von (29) mit (13) lehrt, daß in beiden Fällen jedenfalls nach genügend langer Zeit die Unschärfe des Ortes unbegrenzt zunimmt, daß also eine Diffusion des Schwarmes erfolgt. Während jedoch hier die Zunahme von $\bar{x}^2$ unabhängig von $\bar{x}_0^2$ und *linear* mit der Zeit erfolgt, ist dort die Zunahme in der Zeit *quadratisch* und wegen der Gültigkeit von (20) von $\bar{x}_0^2$ selbst abhängig (sie erfolgt speziell unendlich rasch, wenn $\bar{x}_0^2 = 0$ ist, da dann $\bar{v}^2$ unendlich groß wird); schließlich kann, wenn das in $t$ lineare Glied in (13) nicht verschwindet, die Streuungen der Lagen und der Ge-

schwindigkeiten der Teilchen zur Zeit Null also nicht voneinander statistisch unabhängig waren, zunächst auch eine Zusammenziehung des Schwarmes bis zu einem Minimum und dann erst die Ausbreitung erfolgen.

Die formalen Ursachen für die erwähnten Unterschiede wurden bereits am Schluß des § 1 erwähnt. Physikalisch erklären sich die Unterschiede dadurch, daß im Falle der klassischen Diffusion keine „Anfangsgeschwindigkeit" der Teilchen und daher keine Gleichung von der Gestalt (12) existiert, daß vielmehr die Geschwindigkeit der Teilchen in jedem Augenblick durch die Stöße der Moleküle bedingt ist, wie bereits erwähnt wurde[1]).

Geht man von der statistischen Unabhängigkeit des Ausbreitungsvorganges und der Ausgangsverteilung im klassischen Falle aus, so kann man die Gleichung (29) unmittelbar hinschreiben, da sie ausdrückt, daß das auf die zwei Ursachen: Anfangsstreuung und Diffusion zurückzuführende „Fehlerquadrat" von $x$ sich aus den zwei erwähnten Bestandteilen additiv zusammensetzt, wobei das zweite Glied das bekannte Einsteinsche Gesetz für das mittlere Fehlerquadrat der Brownschen Bewegung darstellt.

Um nun das Analogon zu der Unschärfebeziehung (20) bzw. (22) zu finden, müssen wir zunächst für den Fall der klassischen Diffusion eine Geschwindigkeit in geeigneter Weise definieren. Nach dem oben Gesagten ist es klar, daß diese Rolle jedenfalls nicht die durch die Molekülstöße gegen die Teilchen hervorgerufene mikroskopische Geschwindigkeit spielen kann. Ebenso ist, wie wir gesehen haben, die makroskopische Geschwindigkeit des als Ganzes betrachteten Teilchenschwarmes, genauer gesagt die Geschwindigkeit seines Schwerpunktes, gleich Null. Eine für unsere Zwecke passende Größe ergibt sich jedoch aus der Betrachtung des „Diffusionsstromes", d. h. der in dem Diffusionsfeld durch eine festgehaltene Fläche 1 in der Zeiteinheit hindurchtretenden Menge diffundierender Substanz.

---

[1]) Stellt man sich nach Schrödinger (Berl. Ber. 1930, S. 296, Nr. 19) im quantenmechanischen Fall die Aufgabe, $\overline{x_0^2}$ so zu wählen, daß für einen späteren Zeitpunkt $\overline{x^2}$ möglichst klein ausfällt und das Produkt $\Delta x_0 \, \Delta p_0 = \frac{h}{4\pi}$ ist, also die Anfangsverteilung (23) gilt, dann verschwindet in (13) das zweite Glied auf der rechten Seite, das erste und das dritte werden einander gleich, wobei $\overline{v^2} = -\frac{\varepsilon^2}{\overline{x_0^2}}$ zu setzen ist. Es folgt dann für $\overline{x^2}$

$$\overline{x^2} = \frac{h}{2\pi m} \cdot t. \tag{30}$$

In diesem Fall springt die formale Analogie zu (29) unmittelbar in die Augen, wenn man dortselbst $D$ durch den Absolutbetrag des „imaginären Diffusionskoeffizienten" $\varepsilon$ nach (10) ersetzt.

Der Vektor $\mathfrak{Q}$ des Diffusionsstromes ist bekanntlich[1]) eine Ortsfunktion im Diffusionsfelde, die mit dem Skalar $u$ durch

$$\mathfrak{Q} = -D \operatorname{grad} u \tag{31}$$

verknüpft ist. Den zugehörigen Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ finden wir, da ja $u$ nichts anderes ist als die Materiedichte der diffundierenden Substanz, gemäß

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{u}\mathfrak{Q} = -\frac{D}{u}\operatorname{grad} u. \tag{32}$$

was im eindimensionalen Falle übergeht in

$$v = -\frac{D}{u}\frac{\partial u}{\partial x}. \tag{33}$$

Bilden wir zunächst den Mittelwert von $v$ in dem Teilchenschwarm in irgendeinem Zeitpunkt, so erhalten wir nach Definition mit Benutzung von (25)

$$\bar{v} = \int_{-\infty}^{+\infty} v\,u\,\mathrm{d}x = -D\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial u}{\partial x}\,\mathrm{d}x = 0,$$

wie es sein muß, da ja $\bar{v}$ nichts anderes ist als die makroskopische Geschwindigkeit des Schwerpunktes.

Für den Mittelwert von $v^2$ findet man

$$\bar{v^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} v^2\,u\,\mathrm{d}x = D^2\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{u}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\mathrm{d}x. \tag{34}$$

Für das Produkt $\bar{v^2}\cdot\bar{x^2}$ kann man nun in unmittelbarer Übertragung des Gedankenganges von § 2 eine Ungleichung aufstellen, indem man wiederum von der selbstverständlichen Ungleichung

$$\left(\frac{1}{u}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{x}{\bar{x^2}}\right)^2 \geqq 0 \tag{35}$$

ausgeht, aus der durch Auflösung folgt

$$\frac{1}{u}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \geqq -\frac{2x}{\bar{x^2}}\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{x^2 u}{(\bar{x^2})^2}.$$

[1]) Vgl. Fußnote 1, S. 144.

Durch Integration folgt hieraus weiter mit Benutzung von (26) und (27) nach einfacher Rechnung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{u}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \mathrm{d}x \geqq \frac{1}{\bar{x}^2}$$

und hieraus schließlich nach (34)

$$\bar{x}^2 \cdot \bar{v}^2 \geqq D^2. \tag{36}$$

Wie man sieht, ist die Ungleichung (36) von genau derselben Gestalt wie die Ungleichung (20), die in (36) übergeht, wenn man wieder den Betrag von $\varepsilon$ durch $D$ ersetzt.

Durch Einführung der Bezeichnungen $\Delta x$ und $\Delta v$ in Analogie zu (21) schreiben wir unsere Unschärfebeziehung einfacher in der Gestalt

$$\Delta x \cdot \Delta v \geqq D, \tag{37}$$

die demnach aussagt, daß in einem klassisch diffundierenden Teilchenschwarm die Lagen und die Geschwindigkeiten der Teilchen in jedem Augenblick *gleichzeitig* nicht beliebig genau bestimmt sein können, daß vielmehr das Produkt der beiden Unschärfen stets größer als der Diffusionskoeffizient $D$ sein muß.

Die untere Grenze wird erreicht, d. h. die Ungleichung geht in eine Gleichung dann und nur dann über, wenn in (35) das Gleichheitszeichen gilt. Die Lösung der so erhaltenen Differentialgleichung liefert sofort mit Berücksichtigung von (26)

$$u = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta x} e^{-\frac{x^2}{2(\Delta x)^2}}, \tag{38}$$

also wiederum, wie im quantenmechanischen Fall, die Gaußsche Verteilung in formaler Übereinstimmung mit (24).

Während jedoch aus dem Bestehen der Verteilung (38) hier mit Notwendigkeit die Gleichung $\Delta x \Delta v = 0$ folgt, ist dort das Bestehen der Verteilung (24) zwar eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung dafür, daß das Produkt $\Delta x \, \Delta v$ seinen kleinsten Wert annimmt. Während ferner hier in einem sich selbst überlassenen Schwarm von Teilchen, der zur Zeit Null die Minimumbedingung erfüllt, diese Bedingung während des ganzen Verlaufs der Diffusion erfüllt bleibt [weil sich die Verteilung (38) von selbst aufrechterhält], ist im quantenmechanischen Fall die Minimumbedingung nur in einem einzigen Augenblick, z. B. zur Zeit Null, erfüllt und nachher nicht mehr [da die Gestalt der Verteilung (23) während der Bewegung der Teilchen nicht beibehalten wird]. Schließlich wäre noch

hervorzuheben, daß man sich im klassischen Fall einen der Minimumbedingung entsprechenden Teilchenschwarm stets aus einem solchen durch Diffusion entstanden denken kann, der in einem bestimmten Zeitpunkt im Koordinatenursprung vollständig konzentriert war. Um dies einzusehen, braucht man in (38) nur aus (29) einzusetzen und darin die Abkürzung $x_0^2 = 2Dt$ einzuführen; man erhält dann die Formel

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi D(t+t_0)}} e^{-\frac{x^2}{4D(t+t_0)}}, \tag{39}$$

aus der hervorgeht, daß in der Tat $u$ für $t = -t_0$ im ganzen Raume mit Ausnahme von $x = 0$ verschwindet. Im quantenmechanischen Fall ist diese Reduktion, wie wir bereits oben bemerkten, nicht möglich.

4. In den beiden vorhergehenden Paragraphen haben wir die Anwendung der Unschärfebeziehungen im quantenmechanischen und im klassischen Fall auf eine Raumgesamtheit von gleichartigen Partikeln besprochen. Die grundlegende Bedeutung der Unschärferelation im quantenmechanischen Fall enthüllt sich jedoch, wie bekannt, bei der Anwendung auf ein einziges System. Sie lehrt da, daß die gleichzeitige *Messung* der Lage und des Impulses bei einer kräftefreien Partikel höchstens mit der der Formel (22) entsprechenden Genauigkeit $h/4\pi$ erfolgen kann, da durch den Meßvorgang selbst bei der Messung der einen der beiden Größen die andere so gestört wird, daß das Produkt der Ungenauigkeiten der beiden Größen den erwähnten Wert nicht unterschreiten kann. Allgemein auf ein beliebiges mechanisches System übertragen kann man den Satz so aussprechen, daß die gleichzeitige Messung einer Koordinate $q$ und des hierzu kanonisch konjugierten Impulses nur mit einer Ungenauigkeit von der Größenordnung $h$ möglich ist.

Wir können nun auch ohne weiteres für den klassischen Fall die in § 3 gewonnene Beziehung (37) auf das Problem der gleichzeitigen Messung von Lage und Geschwindigkeit einer Partikel übertragen, die unter der Wirkung von unregelmäßigen Stößen steht, also eine Brownsche Bewegung ausführt. Unsere Beziehung lehrt, daß das Produkt aus der Ungenauigkeit der Orts- und der der gleichzeitig erfolgenden Geschwindigkeitsmessung den Wert $D$ nicht unterschreiten kann, wobei unter „Geschwindigkeit" die makroskopische Geschwindigkeit des Teilchens verstanden wird, d. h. die Größe $\delta x/\delta t$ (unter der Annahme, daß $\delta t$ groß gegenüber der Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Molekülstößen gegen das Teilchen ist). Man sieht, daß im Effekt auch hier, wie im quantenmechanischen Fall, eine Unmöglichkeit der gleichzeitigen genauen Messung von Lage und Geschwindigkeit vorliegt, die jedoch nicht, wie dort, durch den Prozeß der Messung

selbst bedingt und durch eine universelle Konstante geregelt ist, sondern durch die Einwirkung der Umgebung auf das beobachtete System hervorgerufen wird und daher selbstverständlich nicht universeller Natur ist, (beispielsweise durch Erniedrigung der Temperatur, die ja als Faktor in $D$ eingeht, beliebig klein gemacht werden kann).

Daß in der Tat auch bei der Messung an einem einzelnen Teilchen die Formel (37) zu Recht besteht, kann man sich durch die folgende Überlegung klarmachen: Wir betrachten ein kräftefreies Teilchen, das sich zur Zeit Null im Koordinatenursprung befindet und die makroskopische Geschwindigkeit Null besitzt. Messen wir seine Lage $x$ nach einer kurzen Zeit $t$, so genügt der Mittelwert $\bar{x}^2$ der Einsteinschen Formel

$$\bar{x}^2 = 2Dt, \tag{40}$$

woraus folgt

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\bar{x}^2}{2}\right) = D.$$

Vertauschen wir darin die Differentiation nach der Zeit mit der Mittelwertsbildung, so erhalten wir weiter

$$\overline{\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{x^2}{2}\right)} = \overline{\left(x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)} = D. \tag{41}$$

$x$ ist nun offenbar die durch die Brownsche Bewegung bewirkte Ungenauigkeit der Lage des Teilchens (das wir ja zur Zeit Null in die Lage $x = 0$ gebracht hatten), ebenso ist $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ die durch die gleichen Ursachen bewirkte Ungenauigkeit der Geschwindigkeit (die wir zur Zeit Null gleich Null gemacht hatten). Das Produkt $\overline{\left(x\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)}$ stellt also das im Mittel über viele Messungen zu erwartende Ungenauigkeitsprodukt $\Delta x\,\Delta v$ vor, das gemäß der Gleichung (41) gleich $D$ ist. Daß wir hier statt der Gleichung (37) genau den Minimalwert erhalten haben, beruht darauf, daß sich die Mittelwertsbildungen auf wiederholte Messungen an einem Teilchen beziehen, von dem wir nach Annahme wissen, daß es zur Zeit Null stets die gleiche Ausgangslage und Ausgangsgeschwindigkeit hatte. Es leuchtet unmittelbar ein, daß ohne Kenntnis dieses Umstandes die Ungenauigkeit jedenfalls nur größer werden kann, das Produkt $\Delta x\,\Delta v$ also in der Tat größer wird als $D$, wie es die Beziehung (37) verlangt.

Unsere Relation sagt aus, daß bei Erhöhung der Meßgenauigkeit des Ortes eines Brownschen Teilchens die Genauigkeit für die Messung der Geschwindigkeit im gleichen Zeitpunkte verkleinert wird und umgekehrt.

Physikalisch anschaulich kann man sich die Bedeutung dieser Aussage durch die Betrachtung der folgenden Fig. 1 bis 4 vor Augen führen, von denen Fig. 1 die Registrierung der Lage eines unter der Wirkung der Schwere in einer Flüssigkeit herabfallenden Teilchens als Funktion der Zeit, also die Funktion $x\,(t)$, beobachtet mit einer bestimmten Vergrößerung, und

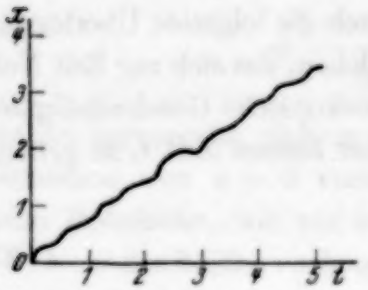



Fig. 1. Registrierkurve der Lage $x$ eines Brownschen Teilchens als Funktion der Zeit $t$ (schematisch).

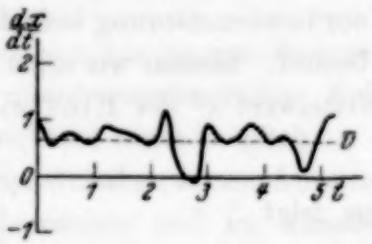



Fig. 2. Aus der Registrierkurve 1 ermittelte Geschwindigkeit $v$ des Teilchens als Funktion der Zeit (- - - - mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$).

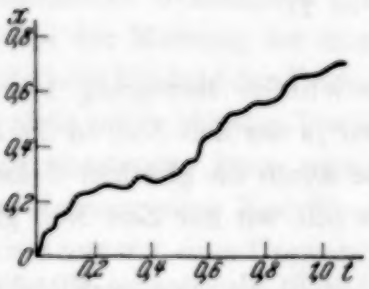



Fig. 3. Anfang der Registrierkurve 1, aufgenommen mit der 5fachen Genauigkeit für $x$ (schematisch).

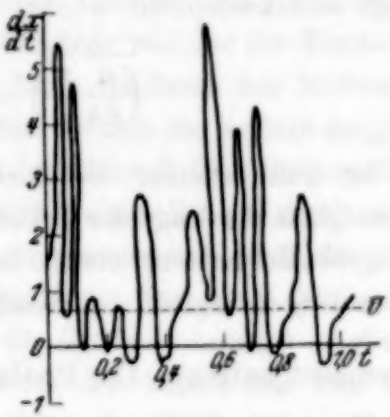



Fig. 4. Aus der Registrierkurve 3 ermittelte Geschwindigkeit $v$ (- - - - mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$).

Fig. 2 die hieraus gewonnene Funktion $v\,(t) = \dot{x}\,(t)$ darstellt. Fig. 3 gibt den Anfang der Fig. 1, beobachtet mit einer stärkeren Vergrößerung, wieder, und Fig. 4 wiederum die hieraus gewonnene Geschwindigkeitskurve. Man sieht unmittelbar, wie die Erhöhung der Genauigkeit der Lagebestimmung durch Erhöhung der Vergrößerung notwendig die Unsicherheit in der *gleichzeitigen* Bestimmung der Geschwindigkeit vergrößert. Unsere Beziehung gibt also in exakter Form die jedem Kenner der Brownschen Bewegung bekannte Tatsache wieder, daß die Bahnkurve eines Brownschen

Teilchens um so mehr Diskontinuitäten aufweist, mit je stärkerer Vergrößerung man sie beobachtet.

Genau so wie im quantenmechanischen Fall können wir die Unschärferelation (37) auch auf allgemeine mechanische Systeme beliebiger Art übertragen, die mit einem umgebenden „Temperaturbad" in statistisch-mechanischer Wechselwirkung stehen. Jedem Freiheitsgrad der Bewegung entspricht dann jedenfalls eine Brownsche Bewegung der zugehörigen Koordinate, die wir wieder $x$ nennen wollen. An Stelle der Differentialgleichung (25) bzw. (8) tritt dann die entsprechende Fokker-Plancksche Gleichung (3).

Es ist plausibel, daß auch in diesem allgemeinen Fall eine Unschärfebeziehung von der Gestalt

$$\Delta x \cdot \Delta v \approx D \tag{42}$$

gelten wird, worin $v$ die zu der Koordinate $x$ gehörige Geschwindigkeit und $D$ den Koeffizienten des Gliedes $\partial^2 u/\partial x^2$ auf der rechten Seite der Gleichung (3) bedeutet und die charakteristische Konstante dieser allgemeinen Brownschen Bewegung darstellt. Die Relation (42) sagt aus, daß die gleichzeitige Messung der Koordinate $x$ und der zugehörigen Geschwindigkeit $v$ nur mit einer Unschärfe von der Größenordnung $D$ möglich ist.

5. Da allgemein jede physikalische Größe, auch wenn sie nicht mechanischer Natur ist, durch mechanische Meßinstrumente gemessen wird, z. B. eine Stromstärke durch ein aus mechanischen Bestandteilen gebildetes Galvanometer, können wir den Gültigkeitsbereich der Formel (42) auch noch auf beliebige nicht mechanische Größen erstrecken. Wir nehmen an, daß der „Ausschlag" $x$ des verwendeten Meßinstrumentes der zu messenden Größe $J$ proportional sei (z. B. der Ausschlag eines Galvanometers der Stromstärke). Ist dies von vornherein nicht der Fall, so kann man durch Verwendung einer Kompensationsmethode stets die gewünschte Bedingung innerhalb enger Grenzen realisieren. Die Änderungsgeschwindigkeit von $J$ sei $\dot{J}$. Es gilt dann

$$J = ax, \qquad \dot{J} = a \cdot \dot{x} = av,$$
$$\Delta J = a \cdot \Delta x, \quad \Delta \dot{J} = a \Delta v$$

und daher mit Benutzung von (42)

$$\Delta J \cdot \Delta \dot{J} \approx a^2 \cdot D. \tag{43}$$

Die Relation (43) lehrt, daß man zwar durch entsprechende Wahl des Meßinstrumentes, nämlich durch Verkleinerung von $a$, die Meßgenauig-

keit beliebig vergrößern kann, jedoch bei gegebenem Meßinstrument durch bloße Erhöhung der Genauigkeit der Zeigerablesung die Genauigkeit bei der gleichzeitigen Messung der Größe $J$ und ihrer Änderungsgeschwindigkeit wegen der Brownschen Bewegung des Meßinstrumentes nicht über ein gewisses Maß erhöhen kann. So kann man zwar bei einem Drehspulengalvanometer mit gegebenen mechanischen Eigenschaften durch Verstärkung des Magnetfeldes $a$ verkleinern und daher die Genauigkeit der Stromstärkemessung, wenigstens im Prinzip, beliebig erhöhen; durch bloße Erhöhung der Ablesegenauigkeit, beispielsweise durch Vergrößerung der Ausschläge mittels mikroskopischer Zeigerablesung [Ising][1]) oder Anwendung des Thermorelais [Moll][2]) oder des lichtelektrischen Relais [Bergmann][3]) kann man jedoch keine Verkleinerung des Produktes $\Delta J \cdot \Delta \dot{J}$ erzielen.

Das Problem der Grenze der Meßgenauigkeit von Instrumenten, insbesondere von Galvanometern, infolge der Brownschen Bewegung ist in letzter Zeit von verschiedenen Autoren[4]) wiederholt behandelt worden, und es wurde eingehend diskutiert, durch welche Maßnahmen man eine möglichst genaue Messung der zu untersuchenden Größe mit einem Instrument gegebener Bauart bewirken kann. Bei diesen Erörterungen ist meines Erachtens ein wichtiger Punkt stets übersehen worden. Die Aufgabe des Experimentators besteht doch darin, die zu messende Größe $J$ als Funktion der Zeit zu registrieren, also die Funktion $J(t)$ mit möglichst großer Genauigkeit zu ermitteln. Beschränkt man sich auf ein kurzes Zeitintervall, so ist diese Forderung äquivalent mit der Aufgabe, *in einem gegebenen Augenblick eine Größe $J$ und ihre Änderungsgeschwindigkeit $\dot{J}$ möglichst genau zu bestimmen.* Die Relation (43) lehrt, daß dies bei gegebenem Meßinstrument ganz unabhängig von irgendwelchen Maßnahmen zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit nur mit einer bestimmten Ungenauigkeit möglich ist.

Das von manchen Autoren vorgeschlagene Verfahren, die Meßgenauigkeit für $J$ trotz der Brownschen Bewegung dadurch zu vergrößern, daß man viele Ablesungen macht und aus ihnen das Mittel nimmt, das dann genauer sein soll als die Einzelmessung, oder daß man ein integrierendes Meßinstrument verwendet, hat nur dann einen Sinn, wenn man von vorn-

[1]) G. Ising, Ann. d. Phys. **14**, 755, 1932.
[2]) N. Moll u. N. Burger, Phil. Mag. **1**, 624, 1925.
[3]) L. Bergmann, Phys. ZS. **32**, 688, 1931.
[4]) G. Ising, Phil. Mag. **1**, 827, 1926; Ann. d. Phys. **8**, 911, 1931; **14**, 755, 1932; F. Zernike, ZS. f. Phys. **40**, 628, 1926; **79**, 516, 1932; R. Gans, Schriften d. Königsberger Gel. Ges. **7**, 177, 1930; M. Czerny, Ann. d. Phys. **12**, 993, 1932.

herein bereits weiß, daß die zu messende Größe genau konstant ist. Wie kann man dies aber wissen, wenn man nicht zunächst eine entsprechende Messung vorgenommen hat, um diese Feststellung zu machen? Versucht man dies nun wirklich, so erhält man bei wiederholter Beobachtung oder bei der Registrierung jedenfalls eine Abhängigkeit des Ausschlages von der Zeit (wegen der Brownschen Schwankungen) und kann daher sicher nicht konstatieren, ob die zu beobachtende Größe genau konstant geblieben ist oder sich innerhalb der Grenzen der registrierten Schwankung mit der Zeit verändert hat. Dieser cirulus viciosus ist die Ursache dafür, daß die zur Erhöhung der Meßgenauigkeit vorgeschlagene Methode in Wirklichkeit nicht durchführbar ist.

Tatsächlich können wir sogar mit Bestimmtheit sagen, daß die dem erwähnten Meßvorgang entsprechende Forderung der Konstanz von $J$ sicherlich nicht erfüllt ist, da jede makroskopisch definierte Größe, die durch ein makroskopisches Meßinstrument gemessen werden kann, Schwankungen unterliegt. Z. B. gibt es in Wirklichkeit sicherlich keine genau konstante EMK selbst dann, wenn die Stromquelle mit allem nur möglichen Raffinement vor äußeren Störungen geschützt wird, wegen des Bestehens der spontanen, durch die Wärmebewegung der Elektronen bedingten Potentialschwankungen, die in letzter Zeit von verschiedenen Forschern experimentell nachgewiesen werden konnten[1]). Eine EMK so genau wie möglich messen, heißt deshalb offenbar, ihre Abhängigkeit von der Zeit möglichst genau registrieren oder in einer kurzen Zeitspanne die EMK und ihre Änderungsgeschwindigkeit gleichzeitig möglichst genau messen. Diese Genauigkeit hat aber, wie wir oben zeigen konnten, infolge der Brownschen Bewegung des Meßinstrumentes eine obere Grenze, die davon unabhängig ist, in welcher Weise die Messung ausgeführt wird.

6. Die in den vorhergehenden Paragraphen mitgeteilten Ergebnisse sind, wie wiederholt erwähnt wurde, auf die formale Übereinstimmung zwischen den grundlegenden Differentialgleichungen der klassischen Diffusionstheorie und der Quantenmechanik zurückzuführen, wie sie insbesondere in der Gegenüberstellung der Gleichungen (8) und (9) des § 1 zutage tritt. Wir haben dort aber bereits auf die wesentlichen Unterschiede formaler Natur zwischen den zwei Gleichungen aufmerksam gemacht. Wir wollen nun versuchen, uns klar zu machen, auf welchen physikalischen Ursachen diese Unterschiede beruhen. Die folgenden Überlegungen sollen

[1]) J. B. Johnson, Phys. Rev. **29**, 367, 1927; **32**, 97, 1928; N. H. Williams, ebenda **10**, 121, 1932; L. S. Ornstein, H. C. Burger, J. Taylor u. W. Clarkson, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 391, 1927.

gleichzeitig einen Beitrag zur Aufhellung gewisser Unklarheiten liefern, die jüngst von Ehrenfest[1]) hervorgehoben worden sind, mit der Aufforderung an die Physiker, sich dieser Probleme anzunehmen.

Die klassische Diffusion kann als eine Strömung angesehen werden, die, wie wir in § 1 sahen, von einer Differentialgleichung von der Gestalt (3) beherrscht wird, worin $F$ einen *reellen* Differentialoperator und $u$ eine *reelle* Funktion des Ortes und der Zeit bedeutet, die die Dichte der diffundierenden Substanz darstellt. Daraus folgt, daß es möglich sein muß, aus der Angabe von $u$ zu irgendeinem Zeitpunkte die Dichteverteilung in irgendeinem späteren (und ebenso natürlich auch einem früheren) Zeitpunkt zu berechnen. Im Gegensatz zu einem Problem der gewöhnlichen Hydrodynamik ist also die Diffusionsströmung in dem betrachteten System vollkommen bestimmt durch die Angabe der Dichte als Funktion der Koordinaten zu irgendeiner Zeit, ohne daß gleichzeitig die Strömungsgeschwindigkeit als Funktion der Koordinaten bekannt zu sein braucht. Das beruht darauf, daß die durch die Gleichung (32) definierte Strömungsgeschwindigkeit eine Funktion von $u$ und den Koordinaten allein ist und von der Vorgeschichte des Systems nicht abhängt. Ist also $u\,(x, y, z)$ bekannt, dann ist damit von selbst auch $v\,(x, y, z)$ gegeben und daher die Veränderung des Systems im folgenden Zeitelement im Sinne der klassischen Hydrodynamik vollkommen bestimmt.

Wir bemerken ferner, daß eine Umkehrung der Zeitfolge, eine Vertauschung von $t$ und $-t$ in der Gleichung (3) nicht möglich ist, da $D$, der Diffusionskoeffizient, seiner molekulartheoretischen Bedeutung nach wesentlich positiv ist. Der Vorgang der Diffusion ist also „irreversibel". Dies geht auch aus der erwähnten Tatsache hervor, daß der Geschwindigkeitsvektor bei gegebenem $u$ eine reine Ortsfunktion ist, die Anfangsgeschwindigkeiten also nicht umkehrbar und durch die Stöße der umgebenden Moleküle allein bestimmt sind.

Ganz anders liegen die Verhältnisse im quantenmechanischen Fall. Da hier eine Störung der Teilchenbewegung durch Stöße der Moleküle der umgebenden Substanz nicht erfolgt, ist die Bewegung des Teilchenschwarmes im wesentlichen durch die Anfangslagen *und* die Anfangsgeschwindigkeiten der Teilchen bestimmt. Es ist also klar, daß hier eine Differentialgleichung für die Dichtefunktion $w$, wie sie für die klassische Diffusion gilt, nicht bestehen kann. Daß hingegen eine Differentialgleichung vom Typus (4) für die *komplexe* Funktion $\psi$ besteht, kann man am einfachsten einsehen, wenn man das Problem vom wellenmechanischen Stand-

[1]) P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **78**, 555, 1932.

punkt betrachtet. In dieser Auffassung ist der Teilchenschwarm ein „Wellenpaket", d. h. eine Superposition von harmonischen Partialwellen von der Gestalt

$$\psi_k = \varphi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}},$$

deren Anzahl unter den hier betrachteten Randbedingungen im allgemeinen kontinuierlich unendlich groß ist. Hierin ist $\varphi_k$ die „Amplitudenfunktion", eine komplexe Funktion des Ortes von der Gestalt

$$\varphi_k = a_k e^{iS_k},$$

die die zwei reellen, skalaren Ortsfunktionen Amplitude $A_k$ und Phase $S_k$ enthält.

Durch die Angabe sämtlicher $A_k$ und $S_k$ als Funktionen des Ortes in einem gegebenen Zeitpunkt ist das zu dem betrachteten Wellenpaket gehörige $\varphi$ vollkommen bestimmt und daher gemäß der Differentialgleichung (4) auch für jeden späteren (oder früheren) Zeitpunkt, was physikalisch einleuchtet, da das Schicksal einer jeden Partialwelle durch die Angabe von Amplitude und Phase zur Zeit Null völlig bestimmt ist und daher auch das Schicksal des durch Interferenz aus den Partialwellen entstandenen Wellenpaketes. Es ist also unmittelbar verständlich, daß zur Beschreibung des Zustandes des Wellenfeldes zwei skalare oder eine komplexe Funktion, eben die Schrödingerfunktion erforderlich sind.

Da sich die Dichte des betrachteten Schwarmes (nunmehr vom korpuskularen Standpunkt betrachtet) gemäß der Gleichung (5) durch $|\psi|$ allein ausdrückt, ist durch die Angabe von $\psi$ als Funktion des Ortes eine weitergehende Aussage gemacht als über die Verteilung der *Lagen* der Teilchen in dem betrachteten Zeitpunkt. Nach dem oben Gesagten muß, da das Schicksal des Schwarmes durch $\psi$ bestimmt ist, offenbar auch eine Aussage über die Verteilung der *Geschwindigkeiten* der Teilchen zur gleichen Zeit in der Angabe von $\psi$ enthalten sein. Sind aber die Anfangsgeschwindigkeiten nicht bekannt, dann kann man aus der Anfangsverteilung allein überhaupt keine Voraussage über die Bewegung des Teilchenschwarmes machen. Es kann also in der Tat eine Differentialgleichung für $|\psi|$ nicht bestehen. Trotzdem ist $w = |\psi|^2$ die Dichte, oder, an einer virtuellen Gesamtheit gedeutet, die Wahrscheinlichkeitsdichte der Lage allein beobachtbar, nicht aber $\psi$ selbst. Diese paradoxe Tatsache erklärt sich sofort als Folge der Unschärfebeziehungen. Wäre nämlich $\psi$ selbst beobachtbar, dann wäre gemäß dem Gesagten die Lage *und* Geschwindigkeitsverteilung in unserem Teilchenschwarm gleichzeitig gegeben, was nicht möglich ist!

Daß auf der linken Seite der Gleichung (4) der Koeffizient rein imaginär oder der Diffusionskoeffizient $\varepsilon$ in (9) rein imaginär sein muß, kann man folgendermaßen einsehen: Kehrt man nämlich zu irgendeiner Zeit die Phasen $S_k$ aller Partialwellen um 180° um, so gehen alle $\varphi_k$ in $\varphi_k^*$ und daher $\psi$ in $\psi^*$ über. Gleichzeitig ist aber die Umkehrung aller Phasen gleichbedeutend damit, daß die Wellenvorgänge alle in entgegengesetzter Richtung ablaufen oder daß die Bewegung des Wellenpaketes sich gerade umkehrt. Die Vertauschung von $\psi$ mit seinem konjugiert komplexen Wert $\psi^*$ bedeutet also nichts anderes als eine Umkehrung der Zeitfolge, und es muß daher die Differentialgleichung (4), der $\psi$ genügt, ungeändert bleiben, wenn man in ihr gleichzeitig $\psi$ mit $\psi^*$ und $t$ mit $-t$ vertauscht. Das ist aber in der Tat, vorausgesetzt, daß der Hamiltonoperator $H$ die Zeit nicht enthält, nur dann möglich, wenn der Koeffizient von $\partial\psi/\partial t$ rein imaginär ist. Das Auftreten des imaginären Diffusionskoeffizienten bedeutet, worauf bereits Schrödinger[1]) aufmerksam gemacht hat, einfach die Reversibilität der quantenmechanischen „Diffusion" im Gegensatz zu der klassischen, ein Gegensatz, der sich uns bereits in § 2 und 3 in dem Unterschied zwischen den Gleichungen (13) und (29) zu erkennen gegeben hat.

*Prag*, Januar 1933.

---

[1]) E. Schrödinger, l. c. Fußnote 1, Seite 145.

# Zur quantitativen Theorie der radioaktiven α-Emission.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Januar 1933.)

Es wird die bisher noch fehlende exakte quantitative Theorie der radioaktiven α-Emission nach dem Rechenverfahren der komplexen Eigenwerte gegeben.

Zur quantitativen Behandlung des Problems der radioaktiven α-Emission wurden mehrere Wege eingeschlagen:

1. Der einfachste und zugleich anschaulichste rührt von v. Laue[1]) her. Nach der v. Laueschen Konzeption stellt sich die Zerfallskonstante als Produkt aus der Durchlässigkeit $G$ der Kernpotentialschwelle in die Zahl der Stöße des Teilchens $1/\tau$ gegen die Potentialwand dar: $\lambda = G/\tau$. Das mathematische Problem besteht also bei dieser Methode bloß in der Berechnung der Durchlässigkeit für die betreffende Potentialschwelle. Diese Berechnung wurde in einer früheren Arbeit des Verfassers[2]) für eine Coulombschwelle geleistet und führte zum Ergebnis:

$$G = 2 \sin 2\alpha_0 \, e^{-\varkappa(2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0)},$$

wobei $\cos^2 \alpha_0 = k r_0/\varkappa$ mit $k$ = Wellenzahl des α-Teilchens $= mv/\hbar$, $r_0$ = „Kernradius", $\varkappa = r^* k$, wobei $r^*$ die klassisch gerechnete kürzeste Entfernung vom Kern bedeutet, in die das α-Teilchen bei zentralem Stoß gelangen kann: $r^* = 2e^2 Z/E_\alpha$. Diese Durchlässigkeit $G$ hat man dann nur noch durch die Zeit $\tau = 2 r_0/v$ zu dividieren, die das α-Teilchen zum Durchlaufen des Kerndurchmessers benötigt, um die Zerfallskonstante zu erhalten. Wie v. Laue selbst ausdrücklich hervorgehoben hat, gilt seine Ableitung nur unter der Voraussetzung, daß $2 r_0$ groß gegen die de Broglie-Wellenlänge $\lambda\!\!\!^{-}$ des α-Teilchens ist: $2 r_0 \gg \lambda\!\!\!^{-}$. Diese Voraussetzung ist zwar bei den Anwendungen auf radioaktive Kerne nicht ganz streng erfüllt, da $2 r_0 \sim 2 \cdot 10^{-12}$ cm und $\lambda\!\!\!^{-} \sim 6 \cdot 10^{-13}$ cm, so daß $2 r_0/\lambda\!\!\!^{-} \sim 3$, aber das Verhältnis 3 ist doch genügend groß, um die Anwendung zu rechtfertigen. Während die Vorteile der v. Laueschen Methode offensichtlich sind, ist ihr Nachteil darin gelegen, daß bei ihr jegliches Eingehen der virtuellen Niveaus verschwindet, was allerdings bei dem bloßen Problem der Berechnung der Zerfallskonstanten keine Rolle spielt. Daß die Durchführung der v. Laueschen Methode zunächst nur für den eindimensionalen Coulombfall gelang, ist nur ein scheinbarer Nachteil, denn einerseits führt die drei-

[1]) M. v. Laue, ZS. f. Phys. **52**, 726, 1928.
[2]) Th. Sexl, ebenda **56**, 62, 1929.

dimensionale Behandlung des Problems nach dem Rechenverfahren der komplexen Eigenwerte zu identisch derselben Formel für die Zerfallskonstante, andererseits hat G. Jaffé[1]) gezeigt, wie man durch Einführung physikalisch sinnvoller Singularitäten die v. Lauesche Methode verallgemeinern kann, um auch den dreidimensionalen Fall zu beherrschen.

2. M. Born[2]) hat einen Weg eingeschlagen, der sich am engsten an die übliche Methode der Wellenmechanik (Störungstheorie) anschließt. Die Abgrenzung dieser Behandlungsweise gegen das Verfahren komplexer Eigenwerte kann etwa so geschildert werden: Während der Ansatz komplexer Eigenwerte sozusagen für beliebig lange Zeiten Gültigkeit beansprucht, liefert die Störungstheorie mit ihrer mathematischen Methode der Variation der Konstanten im Gegensatz hierzu zunächst nur eine für sehr kleine Zeiten gültige Formel. Die Übergangswahrscheinlichkeit (= Zerfallskonstante) wird durch das bekannte Matrixelement $2\pi/\hbar \cdot \Phi^2$ gegeben, worin $\Phi$ das Matrixelement der Störung (= äußerer Potentialverlauf) bedeutet. Die nach dieser Methode erhaltene Formel für die Zerfallskonstante ist in völliger Übereinstimmung mit den Formeln nach Verfahren 1, 3 und 4.

3. Ein ganz direkter Weg zur Berechnung der Zerfallskonstante liegt in den Eigenschaften der virtuellen Niveaus begründet, in denen die $\alpha$-Teilchen in den radioaktiven Kernen sitzen. Die Instabilität der virtuellen Niveaus ist ursächlich mit ihrer Unschärfe verknüpft. Für diese Unschärfe ergibt sich nun, wie in einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit des Verfassers über die anomale Streuung der $\alpha$-Teilchen an leichten Kernen gezeigt werden wird, der Ausdruck

$$\Delta E_a = \hbar \frac{2v}{r_0} \frac{\mu^2 \operatorname{tg} \alpha_0}{\mu^2 + \operatorname{tg}^2 \alpha_0} e^{-\varkappa (2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0)},$$

ein Ausdruck, der auch für schwere Kerne unverändert Gültigkeit behält, da die Voraussetzungen der Anwendbarkeit der bei der Ableitung dieser Formel benutzten asymptotischen Entwicklungen bei radioaktiven Kernen nur um so besser erfüllt sind. Da aber die Unschärfe $\Delta E_a$ der virtuellen Niveaus nach der Heisenbergschen Unschärferelation mit ihrer mittleren Lebensdauer $\tau$ durch die Beziehung $\tau \Delta E_a = \hbar$ verknüpft ist, folgt, da $\lambda = 1/\tau$, sofort $\lambda = \Delta E_a/\hbar$ oder

$$\lambda = \frac{2v}{r_0} \frac{\mu^2 \operatorname{tg} \alpha_0}{\mu^2 + \operatorname{tg}^2 \alpha_0} e^{-\varkappa (2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0)},$$

[1]) G. Jaffé, ZS. f. Phys. **66**, 770, 1930.
[2]) M. Born, ebenda **58**, 306, 1929.

($\mu$ = Brechungsindex = $\sqrt{1 - U/E_\alpha}$, $U$ = Tiefe der Potentialmulde des radioaktiven Kerns), was mit der nach der v. Laueschen Methode erhaltenen Formel für $\mu = 1$ identisch ist.

4. Gamow[1]) selbst hat das Problem — die Herausarbeitung und Klarstellung der benutzten Methode verdankt man Kudar[2]) — mit Hilfe komplexer Eigenwerte behandelt, ein Weg, völlig analog der üblichen Behandlungsweise von Problemen, bei denen gedämpfte Schwingungen hereinspielen. Die quantitative Behandlung ist allerdings bei Gamow auch neuerdings wieder in seinem Buche[3]) durchaus fehlerhaft, worauf zunächst etwas eingegangen werden soll. Gamow sucht zuerst l. c. ebenfalls die Durchlässigkeit von Potentialschwellen zu berechnen. Infolge inkorrekter Approximationen ist jedoch seine Endformel l. c. S. 51, Gleichung (26) unrichtig, was am einfachsten eingesehen werden kann, wenn man entweder den Spezialfall einer rechteckigen oder den einer Coulombschwelle betrachtet. Um dann die Durchlässigkeit mit der Zerfallskonstante zu verknüpfen, schlägt er den Umweg über den Erhaltungssatz ein. Dann macht er zum zweitenmal eine inkorrekte Approximation, indem er den „Kernradius" $r_0$ aus der Eigenwertbedingung

$$E_{n,\,l=0} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2 m r_0^2}$$

einsetzt. Wie wir später sehen werden, ist dies durchaus unzulässig. Infolge dieser inkorrekten Vernachlässigungen ist natürlich auch die Endformel für die Zerfallskonstante unrichtig und stimmt demgemäß weder mit der nach der v. Laueschen Methode, noch nach der Bornschen oder nach Methode 3 erhaltenen Formel überein. Angesichts dieses Tatbestandes wird es nicht überflüssig sein, wenn im folgenden das Rechenverfahren komplexer Eigenwerte exakt durchgeführt wird, wobei natürlich der Umweg über den Erhaltungssatz vermieden werden soll, da der Erhaltungssatz selbstverständlich bei einer korrekten Behandlung des Problems von selbst erfüllt sein muß, was tatsächlich der Fall ist, wie ebenfalls gezeigt werden wird.

Bevor wir zur exakten Berechnung des Problems übergehen, sollen vorerst noch einige Worte über das Verfahren komplexer Eigenwerte Platz finden.

Zur qualitativen Erklärung der α-Emission muß man annehmen, daß sich die α-Teilchen in den radioaktiven Kernen in instabilen virtuellen

[1]) G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.
[2]) J. Kudar, ebenda **53**, 61, 95, 134; **54**, 297; **57**, 710, 1929.
[3]) G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. S. 46—62. Leipzig, S. Hirzel, 1932.

Niveaus befinden. Die Wahrscheinlichkeitsdichte eines solchen $\alpha$-Teilchens muß infolge der Instabilität des virtuellen Niveaus zeitlich abklingen, welcher Bedingung man eben am einfachsten durch den Ansatz komplexer Eigenwerte genügt:

$$E = E_a - i\frac{\hbar}{2}\lambda,$$

wobei $\lambda$ die Zerfallskonstante und der Realteil $E_a$ die Zerfallsenergie (= Energie des virtuellen Niveaus) bedeutet. Dies hat für die zeitabhängige Schrödingerfunktion $u$ zur Folge:

$$u = \psi(x\,y\,z)\,e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t}\,e^{-\frac{\lambda}{2}t}.$$

Dieselbe ist zeitlich gedämpft, die Wahrscheinlichkeitsdichte $|u|^2$ klingt also, wie erforderlich, gemäß $e^{-\lambda t}$ ab. Diese zeitliche Abklingung ist nur eine äußerst schwache, die $\psi$-Schwingung im Kerninnern kann praktisch als ungedämpft betrachtet werden.

Der Ansatz komplexer Eigenwerte bedingt natürlich keine Verletzung der Tatsache, daß wir es in der Wellenmechanik immer nur mit hermiteischen Operatoren, d. h. reellen Eigenwerten zu tun haben. Tatsächlich haben wir ja auch unter 3 gesehen, wie die Zerfallskonstante ohne den Ansatz komplexer Eigenwerte direkt auf Grund der Heisenbergschen Unschärferelation gefunden werden kann. Komplexe Eigenwerte benutzt man vielmehr nur aus rein rechentechnischen Gründen, um die Randbedingungen des Problems leichter erfüllen zu können. Da nämlich die $\psi$-Funktion im Kerninnern als Lösung einer Differentialgleichung zweiter Ordnung mit nur zwei willkürlichen Konstanten behaftet ist, von denen eine bei dreidimensionaler Behandlung des Problems durch die Regularitätsforderung im Nullpunkt festgelegt wird, und im Unendlichen der Natur des Problems gemäß nur eine weglaufende Welle vorhanden sein darf, hätten wir, um die Bedingungen an der Übergangsstelle $r_0$ des Potentials zu erfüllen, nur noch eine Konstante zur Verfügung, während man doch auf Grund des wellenmechanischen Erhaltungssatzes fordern muß, daß nicht nur die Funktion, sondern auch die erste Ableitung stetig sein muß. Diese zweite erforderliche Konstante wird nun gerade durch $\lambda$ geliefert, was sofort noch klarer hervorgehen wird.

*a) Ansatz der Lösungen.* Wir haben auszugehen von der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\Delta u + \frac{2m}{\hbar}i\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{2m}{\hbar^2}V u = 0,$$

wo $u = u(x\,y\,z\,t)$, $V = V(x\,y\,z)$. Da $V$ von der Zeit nicht abhängt, wird diese Gleichung durch den Ansatz gelöst:

$$u = \psi(x\,y\,z)\,e^{-i\frac{E}{\hbar}t},$$

wobei $\psi$ der Gleichung genügt:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\,\psi = 0.$$

Die Schematisierung des Potentialverlaufs ist die gleiche wie die in der Arbeit des Verfassers[1]) nach der v. Laueschen Methode (vgl. Fig. 1). Führen wir nun, da das abgeschnittene Coulombpotential kugelsymmetrisch ist, Polarkoordinaten $(r, \varphi, \vartheta)$ ein, so wird unter der Voraussetzung $\partial/\partial\varphi = 0$

$$\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\sin\vartheta\,\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)\right] + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\,\psi = 0.$$

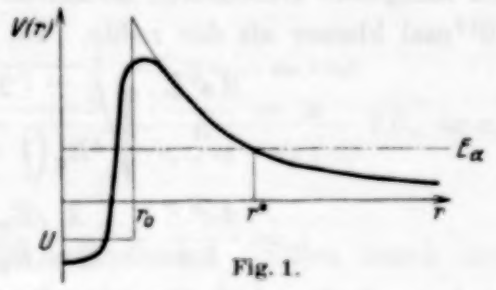


Fig. 1.

Da, wie bereits erwähnt, $V$ kugelsymmetrisch ist, also nicht von $\vartheta$ abhängt, kann die Lösung in der Form angesetzt werden:

$$\psi = \frac{1}{r}\chi_l(r)\,P_l(\cos\vartheta).$$

Dabei bedeutet $P_l(\cos\vartheta)$ die $l$-te nicht normierte Legendresche (zonale) Kugelfunktion. Für $\chi_l$ erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\chi_l}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l = 0.$$

Für den Innenraum, wo $V = \text{const} = U$ sein soll, lautet also die Lösung

$$\chi_l^{(i)} = \sqrt{\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{E - U}\,r}\,J_{l+1/2}\left(\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - U)}\,r\right),$$

die, wie erforderlich, eine stehende Welle repräsentiert und für $r = 0$ regulär bleibt.

Für den Außenraum, wo $V = \frac{2e^2Z}{r}$, sei das ganze transzendente Integral der Differentialgleichung $\chi_l^{(a)}(kr, \varkappa)$; mit

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad \varkappa = \sqrt{\frac{2m}{E}}\,\frac{2e^2Z}{\hbar}.$$

[1]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 62, 1929.

$\chi_l^{(a)}$ kann nun in zwei Bestandteile aufgespalten werden:

$$\chi_l^{(a)} = \frac{\chi_l^{(1)} + \chi_l^{(2)}}{2},$$

von denen der erste asymptotisch für große Werte der Veränderlichen eine divergierende, der zweite eine konvergierende Welle darstellt. Nur $\chi_l^{(1)}$, und zwar in asymptotischer Gestalt werden wir benötigen. Da nun

$$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_a\left(1 - \frac{i\hbar\lambda}{2E_a}\right)} \sim \frac{mv}{\hbar}\left(1 - i\frac{\hbar\lambda}{4E_a}\right) = \frac{mv}{\hbar} - i\frac{\lambda}{2v},$$

ist der reelle Bestandteil von $k$ von der Größenordnung $10^{13}$, während der imaginäre Bestandteil höchstens von der Größenordnung $10^{-4}$ ist, also $10^{17}$mal kleiner als der reelle. Da

$$\varkappa = \frac{2e^2Z}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{2m}{E_a\left(1 - \frac{i\hbar\lambda}{2E_a}\right)}} \sim \frac{4e^2Z}{\hbar v}\left(1 + i\frac{\hbar\lambda}{2E_a}\right)$$

$$= \frac{4e^2Z}{\hbar v} + i\frac{\lambda}{2v}\left(\frac{E_{\text{pot}}}{E_{\text{kin}}}\right)_{r_0} \cdot r_0,$$

ist der reelle Bestandteil von der Größenordnung 45, während der imaginäre unter der Voraussetzung $r_0 \sim 10^{-12}$ cm höchstens von der Größenordnung $10^{-16}$ ist, also $10^{18}$mal kleiner als der reelle. Wir können also für $\chi_l^{(1)}$ an der Übergangsstelle $r_0$ asymptotische Entwicklungen benutzen, die sowohl für große Werte der Veränderlichen ($k_r r_0 \sim 10$) als auch für große Werte des Parameters ($\varkappa_r \sim 45$) gelten, wobei $\varkappa$ als rein reell betrachtet werden kann und die Veränderliche sehr angenähert längs der reellen Achse groß wird. Diese asymptotischen Entwicklungen finden sich im mathematischen Anhang.

*b) Erfüllung der Übergangsbedingungen.* An der Übergangsstelle $r = r_0$ müssen die Lösungen des Außen- und Innenraumes samt ihren ersten Differentialquotienten stetig ineinander übergehen. Das ergibt die Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned} A\,\psi^{(i)} &= 1 \cdot \psi^{(a)} \\ A\,\frac{\mathrm{d}\psi^{(i)}}{\mathrm{d}r} &= 1 \cdot \frac{\mathrm{d}\psi^{(a)}}{\mathrm{d}r} \end{aligned}\right\}_{r=r_0}.$$

Diese zwei homogenen linearen Gleichungen für die Unbekannten $A$ und 1 können nur dann zusammen bestehen, wenn ihre Determinante verschwindet, was die Eigenwertbedingung für $E$ liefert; also nach einigen elementaren Umformungen:

$$\left|\begin{matrix} \chi_l^{(i)} & \chi_l^{(a)} \\ \frac{\mathrm{d}\chi_l^{(i)}}{\mathrm{d}r} & \frac{\mathrm{d}\chi_l^{(a)}}{\mathrm{d}r} \end{matrix}\right|_{r=r_0} = 0.$$

Wir beschränken uns jetzt für einen Augenblick auf $l = 0$. Da dann

$$\frac{(\chi_0^{(i)})'}{\chi_0^{(i)}} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{E-U}\ \operatorname{ctg}\left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{E-U}\,r\right)$$

und nach dem mathematischen Anhang

$$\frac{(\chi_0^{(a)})'}{\chi_0^{(a)}} \sim -\frac{1-\frac{i}{2}e^{-\varkappa(2\alpha-\sin 2\alpha)}}{1+\frac{i}{2}e^{-\varkappa(2\alpha-\sin 2\alpha)}}\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\sqrt{\frac{2e^2Z}{Er_0}-1}$$

erhält die Determinante die Form

$$\sqrt{E_a-U}\ \operatorname{ctg}\left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{E-U}\,r_0\right) = -\frac{1-\frac{i}{2}e^{-\varkappa_r(2\alpha_0-\sin 2\alpha_0)}}{1+\frac{i}{2}e^{-\varkappa_r(2\alpha_0-\sin 2\alpha_0)}}\sqrt{E_a}\ \operatorname{tg}\alpha_0.$$

Dabei konnten in den $e$-Potenzen alle auftretenden Größen durch ihre reellen Bestandteile ersetzt werden. $\cos^2\alpha_0$ ist wie früher

$$\frac{k_r r_0}{\varkappa_r} = \left(\frac{E_{\text{pot}}}{E_a}\right)_{r_0} = \frac{r_0}{r^*}.$$

*c) Die Zerfallskonstante.* Da nun $E = E_a - i\frac{\hbar}{2}\lambda$ und also der imaginäre Bestandteil von $E$ sehr klein gegen den reellen ist, kann man die im ctg auftretende Wurzel[1]) nach der Größe $\hbar\lambda$ entwickeln und sich auf die ersten Potenzen dieser Größe beschränken. Trennt man dann reelle und imaginäre Bestandteile, so ergeben die reellen Glieder die Eigenwertbedingung für $E_a$ in der Form:

$$\operatorname{tg}\mu k_r r_0 \cdot \operatorname{tg}\alpha_0 = -\mu,$$

während sich aus den imaginären Gliedern die Zerfallskonstante berechnet zu

$$\lambda = \frac{2v}{r_0}\frac{\mu^2\operatorname{tg}\alpha_0}{\mu^2+\operatorname{tg}^2\alpha_0}e^{-\varkappa_r(2\alpha_0-\sin 2\alpha_0)}.$$

Diese Formel ist für $\mu = 1$ mit der nach der v. Laueschen Methode erhaltenen Formel identisch, ebenso aber auch mit dem unter 3. aus der Unschärfe der virtuellen Niveaus erhaltenen Wert für $\lambda$.

---

[1]) Die Wurzel des Brechungskoeffizienten und die von $\operatorname{tg} a$ kann reell genommen werden, da sie nur vernachlässigbare Beiträge in $\lambda$ ergeben.

Für $l \neq 0$ würde man finden:

$$\mu \operatorname{tg}\left(\mu k_r r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right) = \operatorname{tg}\alpha_0 \cdot \left[1 + \frac{l(l+1)}{2(k_r r_0 \operatorname{tg}\alpha_0)^2}\right]$$

$$\lambda = \frac{2v}{r_0} \frac{\mu^2 \operatorname{tg}\alpha_0 \left[1 + \frac{l(l+1)}{2(k_r r_0 \operatorname{tg}\alpha_0)^2}\right]}{\mu^2 + \operatorname{tg}^2\alpha_0 \left[1 + \frac{l(l+1)}{2(k_r r_0 \operatorname{tg}\alpha_0)^2}\right]^2} e^{-\varkappa_r \left[2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0 + \frac{2l(l+1)}{\varkappa_r^2} \operatorname{tg}\alpha_0\right]}.$$

*d) Der Erhaltungssatz.* Wir wollen uns nun noch überzeugen, daß der wellenmechanische Erhaltungssatz bei unserer Lösung erfüllt ist. Nach dem Erhaltungssatz muß der Gesamtstrom der Wahrscheinlichkeitsdichte des Teilchens durch eine den Kern umgebende geschlossene Fläche gleich der zeitlichen Abnahme des Gesamtbetrages der Wahrscheinlichkeit innerhalb dieser Oberfläche sein. Da die Lage der Fläche gleichgültig sein muß, legen wir diese wie bei allen ähnlichen Problemen in das Gebiet großer $r$. Es muß also sein, wobei eine genauere Angabe über die Größe von $r$ gleich nachgetragen werden soll:

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int u\bar{u}\,\mathrm{d}V = \frac{h}{2im}\int\left(\bar{u}\frac{\partial u}{\partial r} - u\frac{\partial \bar{u}}{\partial r}\right)\mathrm{d}S.$$

Da nach unserer Normierung $\chi_e^{(1)}$ für sehr große $r = R$ eine divergierende Welle von der Gestalt ist: $e^{i\sqrt{\frac{2mE}{h^2}}r}$, wird der Strom für große $r$:

$$\frac{h}{2im}\left(\bar{u}\frac{\partial u}{\partial r} - u\frac{\partial \bar{u}}{\partial r}\right)_R = P_e^2(\cos\vartheta)\, v\, e^{\frac{\lambda}{v}R - \lambda t}$$

Das bedeutet, daß die Amplitude der divergierenden Welle, allerdings sehr gering, mit der Entfernung zunimmt und im Unendlichen schließlich unendlich groß wird.

Der Ansatz komplexer Eigenwerte für die Energie bedingt also nicht nur das Auftreten eines dämpfenden Zeitfaktors, sondern auch das eines aperiodischen Raumfaktors. Diese Tatsache besagt einfach, daß beim Zerfall die Anzahl der Teilchen, die sich zur Zeit $t$ in einem großen Abstand vom Mittelpunkt befinden, der Ergiebigkeit der Quelle zu dem früheren Zeitpunkt $t - \frac{R}{v}$ entsprechen, als die Ergiebigkeit noch $e^{\lambda\frac{R}{v}}$ größer war als zur Zeit $t$. Von praktischer Bedeutung ist jedoch dieses exponentielle Anwachsen nicht. Denn selbst für RaC′ mit der kürzesten bekannten

Lebensdauer von $\tau = 1/\lambda \sim 10^{-5}$ sec wird die Intensität des Teilchenstroms erst in einer Entfernung

$$\frac{v}{\lambda} \sim \frac{10^9 \text{ cm sec}^{-1}}{10^5 \text{ sec}^{-1}} = 10^4 \text{ cm}$$

auf das $e$-fache gestiegen sein, also durchaus erst in makroskopischen Distanzen.

Bleiben wir bei mäßigen $R$, so kann der Exponentialfaktor noch vernachlässigt werden und wir erhalten für den Teilchenstrom, wie es sein muß, den Wert $v$. Der Wert des Oberflächenintegrals selbst wird:

$$v \frac{2}{2l+1} 2\pi e^{-\lambda t}.$$

Das im Erhaltungssatz links stehende Volumintegral, in dem es genügt, bis $r_0$ zu integrieren, da die Amplituden der Wellen rechts von $r_0$ rasch abklingen müssen, und in dem wegen der Kleinheit der imaginären Bestandteile alles rein reell gesetzt werden kann, wird:

$$\frac{2m}{\hbar}(E-U)|A|^2 \int_0^{r_0} r J^2_{l+1/2}\left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\sqrt{E-U}\, r\right) \mathrm{d}r \int_0^{\pi} P_l^2(\cos\vartheta)\, \mathrm{d}\vartheta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \cdot e^{-\lambda t}$$

$$= \frac{r_0}{\pi}|A|^2 \frac{2}{2l+1} 2\pi e^{-\lambda t}.$$

Einsetzen in den Erhaltungssatz liefert:

$$\lambda \frac{r_0}{\pi}|A|^2 \frac{2}{2l+1} 2\pi e^{-\lambda t} = v \frac{2}{2l+1} 2\pi e^{-\lambda t}$$

oder

$$\lambda \frac{r_0}{\pi}|A|^2 = v.$$

$A$ berechnet sich aus der ersten Übergangsbedingung: $(A\psi^{(i)} = \psi^{(a)})_{r_0}$ zu

$$|A|^2 = \frac{|\psi^{(a)}|^2_{r_0}}{|\psi^{(i)}|^2_{r_0}}.$$

Die Lösung $\psi^{(a)}$, die im Unendlichen fest normiert wurde, wird im Punkt $r_0$ mit der zunächst unbekannten multiplikativen Konstante $C$ behaftet sein. Doch gelingt es ohne weiteres, $|C|^2$, das allein gebraucht wird, aus der Bedingung der Stromgleichheit zu $\varkappa\pi$ zu bestimmen. Es folgt somit, da

$$|\psi^{(i)}|^2_{r_0} = \frac{2}{\pi}\cos^2\left(\mu k_r r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right),$$

was nach der Resonanzbedingung der virtuellen Niveaus gleich ist

$$\frac{2}{\pi}\frac{\mu^2}{\mu^2+\operatorname{tg}^2\alpha_0\left[1+\dfrac{l(l+1)}{2(k_r r_0\operatorname{tg}\alpha_0)^2}\right]^2},$$

und da

$$|\psi^{(a)}|^2_{r_0}=\frac{e^{\varkappa_r\left(2\alpha_0-\sin 2\alpha_0+\frac{2l(l+1)}{\varkappa_{r^2}}\operatorname{tg}\alpha_0\right)}}{\operatorname{tg}\alpha_0\left[1+\dfrac{l(l+1)}{2(k_r r_0\operatorname{tg}\alpha_0)^2}\right]},$$

$$|A|^2=\frac{\pi}{2}\frac{\mu^2+\operatorname{tg}^2\alpha_0[\ ]^2}{\mu^2\operatorname{tg}\alpha_0[\ ]}\cdot e^{\varkappa_r\left(2\alpha_0-\sin 2\alpha_0+\frac{2l(l+1)}{\varkappa_{r^2}}\operatorname{tg}\alpha_0\right)}.$$

Wird dieser Ausdruck oben eingesetzt, so liefert die linke Seite genau den Wert $v$ und damit ist der Erhaltungssatz verifiziert. Man sieht gleichzeitig, daß es genügt, das Volumintegral im Erhaltungssatz nur bis $r_0$ zu erstrecken, da das Integral von $r_0$ bis $\infty$ nur vernachlässigbare Beiträge in der Zerfallskonstante ergibt.

*c) Berechnung der Kernradien der α-Strahler.* Nachdem auf Grund der v. Laueschen Methode gezeigt worden war[1]), daß unter Voraussetzung konstant gehaltener Kernradien für eine ganze Familie die Zerfallskonstanten angenähert von der Theorie richtig wiedergegeben werden, ist es jetzt möglich, diese Voraussetzung zu verlassen. Da nämlich die Formel für die Zerfallskonstante in Verbindung mit der Resonanzbedingung zwei Gleichungen mit den zwei Parametern $r_0$ und $\mu$ darstellt, wird es möglich sein, unter Voraussetzung von $\lambda$ und $v$ aus diesen zwei Gleichungen $r_0$ und $\mu$ zu berechnen. Führt man eine solche Berechnung z. B. für die U-Ra-Familie durch, so zeigt sich, daß der Kernradius mit wachsender Ordnungszahl, wie zu erwarten war, wächst, allerdings mit einem Sprung für RaC′. Dagegen ist der Brechungsindex für die ganze Familie nahezu konstant. Viel Bedeutung wird man natürlich diesen Zahlwerten vorläufig nicht beilegen wollen. Übrigens ist der so erhaltene Kernradius für RaEm zufällig genau der gleiche wie der früher[2]) nach der v. Laueschen Methode erhaltene Wert ($r_0 = 9{,}7\cdot 10^{-13}$ cm).

*Mathematischer Anhang.*

Führt man in der im Text benötigten Differentialgleichung die unabhängige Veränderliche $x=\sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}\,r$ ein, setzt abkürzend $\varkappa=\sqrt{\dfrac{2m}{E}}\dfrac{2e^2Z}{\hbar}$

[1]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 62, 1929.
[2]) Th. Sexl, l. c.

und schreibt als abhängige Veränderliche statt $\chi_l$ (zunächst $l = 0$ voraussetzend) $y$, so nimmt sie die Form an

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} + \left(1 - \frac{\varkappa}{x}\right) y = 0.$$

Hier setzen wir zunächst $x$ und $\varkappa$ als reell voraus. Diese Differentialgleichung ist eine Laplacesche Differentialgleichung und könnte daher mit Hilfe der Laplaceschen Transformation integriert werden[1]). Rascher zum Ziel kommen wir jedoch auf Grund einer allgemeinen Integraltransformation[2]). Zu diesem Zweck machen wir den Ansatz

$$y(x) = \int_L K(x, \tau)\, \mathrm{d}\tau,$$

wobei der Transformationskern $K(x, \tau)$, der in jeder der beiden komplexen Variablen als analytisch vorausgesetzt wird, und der Integrationsweg $L$ geeignet zu bestimmen sein wird. Gehen wir mit diesem Ansatz in die Differentialgleichung ein, so erhalten wir

$$\int_L \left(x \frac{\partial^2 K}{\partial x^2} + x K - \varkappa K\right) \mathrm{d}\tau = 0.$$

Unterwerfen wir nun $K$ der Differentialgleichung

$$x \frac{\partial^2 K}{\partial x^2} + x K - \varkappa K = \frac{\partial K}{\partial \tau},$$

für welche die Funktion

$$K(x, \tau) = e^{x \lg \tau - \varkappa \tau}$$

eine in der ganzen $x$-Ebene eindeutige und reguläre Lösung ist, so geht unsere Differentialgleichung über in

$$\int_L \frac{\partial K}{\partial \tau}\, \mathrm{d}\tau = 0.$$

Wählen wir den Integrationsweg wie in Fig. 2, so wird $K_{\text{Anfang}} = K_{\text{Ende}}$, womit

$$\int_L \frac{\partial K}{\partial \tau}\, \mathrm{d}\tau = 0$$

[1]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 72, 1929.

[2]) R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der mathem. Physik, Bd. I, 2. Aufl., S. 405. Berlin, Julius Springer, 1931.

erfüllt ist, und wir erhalten in

$$y_x^{(1)}(x) = \frac{1}{\pi i}\int_{L_1} e^{x \operatorname{tg} \tau - x\tau}\, \mathrm{d}\tau$$

$$y_x^{(2)}(x) = \frac{1}{\pi i}\int_{L_2} e^{x \operatorname{tg} \tau - x\tau}\, \mathrm{d}\tau$$

zwei partikuläre Lösungen unserer Differentialgleichung. Da ersichtlicherweise $y_x^{(1)} = \overline{y_x^{(2)}}$, wird das ganze transzendente Integral

$$G_x(x) = \frac{y_x^{(1)}(x) + y_x^{(2)}(x)}{2}.$$

Die explizite Form dieser drei Integrale ist für unsere Zwecke ohne Belang; wir benötigen vielmehr nur asymptotische Entwicklungen von $y_x^{(1)}$, $y_x^{(2)}$ und $G_x$, und zwar asymptotische Näherungen für gleichzeitig große Werte der unabhängigen Veränderlichen $x$ und des Parameters $\varkappa$. Der gegebene Weg zur Gewinnung derselben ist die Debyesche Sattelpunktsmethode.

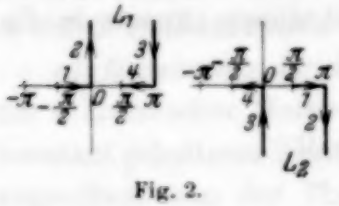


Fig. 2.

Um diese anwenden zu können, führen wir $x = a\varkappa$ mit reellem $a > 0$ ein und erhalten die passende Form

$$y_x^{(1)}(x) = \frac{1}{\pi i}\int_{L_1} e^{\varkappa (a \operatorname{tg} \tau - \tau)}\, d\tau.$$

Wir schreiben nun abkürzend für einen Augenblick $e^{\varkappa(a \operatorname{tg} \tau - \tau)} = e^{\varkappa f(\tau)}$.

Die Idee der Sattelpunktsmethode besteht nun darin, den Integrationsweg so zu verschieben, daß $\Re\big(f(\tau)\big)$ seinen Höchstwert annimmt und dann beiderseits möglichst rasch abfällt. An den Enden des Integrationsweges gilt ja $\Re\big(f(\tau)\big) \to -\infty$. Auf der Kurve schnellsten Falles ist aber $\Im\big(f(\tau)\big)$ konstant. Wo also $\Re\big(f(\tau)\big)$ seinen Höchstwert annimmt, ist die längs der Kurve genommene Ableitung des Real- und Imaginärteils von $f(\tau)$ Null. In diesen „Sattelpunkten" muß also $f'(\tau) = 0$ sein. Der Integrationsweg muß also so verschoben werden, daß er durch denjenigen der Punkte $f'(\tau) = 0$, in dem $\Re\big(f(\tau)\big)$ seinen Höchstwert annimmt, hindurchführt und dann längs Kurven schnellsten Falles, auf denen $\Im\big(f(\tau)\big)$ konstant ist, ins Tal führt.

In unserem Falle ist $f(\tau) = a \operatorname{tg} \tau - \tau$. Zur Bestimmung der Sattelpunkte liefert dies $f'(\tau) = \dfrac{a}{\cos^2 \tau} - 1 = 0$. Zerlegen wir noch $f(\tau)$ in Real- und Imaginärteil, so findet man mit $\tau = u + iv$

$$f(\tau) = a \frac{\sin 2u}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\, 2v} - u + i\left(a \frac{\mathfrak{Sin}\, 2v}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\, 2v} - v\right).$$

Nun sind drei Fälle zu unterscheiden, je nachdem $a \gtrless 1$ ist. Beginnen wir mit

1. $a < 1$. Setzen wir dann $a = \cos^2 \alpha$, so haben wir die Sattelpunkte $\tau = \pm \alpha, \pm (\pi - \alpha)$. Die Sattelpunktskurven

$$a \frac{\mathfrak{Sin}\, 2v}{\cos 2u + \mathfrak{Cof}\, 2v} - v = \cos^2 a \frac{\mathfrak{Sin}\, 0}{\cos 2\alpha + \mathfrak{Cof}\, 0} - 0 = 0$$

bestehen aus der reellen Achse und je einem Zweig durch einen Sattelpunkt. Fig. 3 zeigt den Verlauf der Sattelpunktskurven, in der zugleich die Richtung wachsenden Realteils von $f(\tau)$ durch einen Pfeil eingetragen ist. Die aus Stücken $\Im(f) = 0$ zusammengesetzte, stark ausgezogene Kurve liefert den Integrationsweg für $y_x^{(1)}$, der sich bis auf einen beliebig weit nach oben gelegenen Teil, der einen beliebig kleinen Beitrag zum Integral liefert, in $L_1$ deformieren läßt. $\Re(f(\tau))$ hat seinen Höchstwert $\alpha - \sin\alpha \cos\alpha$ in $-\alpha$. Wir ersetzen nun $L_1$ durch das geradlinige Stück von $-\alpha - \varepsilon$ bis $-\alpha + \varepsilon$ mit $\varepsilon = \varkappa^{-2/5}$. Da der übrige Integrationsweg dagegen einen vernachlässigbaren Beitrag gibt, auf dem geradlinigen Stück von $-\alpha - \varepsilon$ bis $-\alpha + \varepsilon$ aber gilt

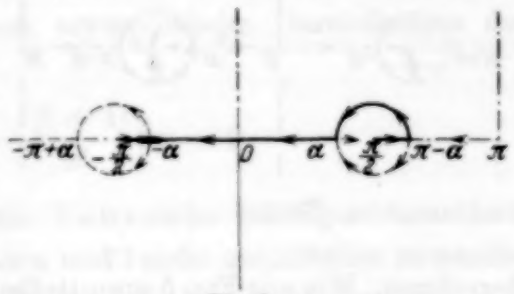


Fig. 3.

$$|f(\tau) - (f(-\alpha) + \tfrac{1}{2} f''(-\alpha)(\tau + \alpha)^2)| < c\varepsilon^3 = c\varkappa^{-6/5},$$

so wird

$$\int_{\alpha-\varepsilon}^{\alpha+\varepsilon} e^{\varkappa f(\tau)}\, d\tau = e^{\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)} \int_{-\alpha-\varepsilon}^{-\alpha+\varepsilon} e^{-\varkappa \operatorname{tg}\alpha (\tau+\alpha)^2}\, d\tau \left(1 + O(\varkappa^{-1/5})\right)$$

oder endgültig, indem die Integration durchgeführt wird, wobei die Integrationsgrenzen gegen $\pm\infty$ ausgedehnt werden dürfen,

$$y_x^{(1)}(x) \sim \frac{1}{i} \frac{1}{\sqrt{\pi \varkappa \operatorname{tg}\alpha}} e^{\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)} \left(1 + O(\varkappa^{-1/5})\right).$$

$y_x^{(2)}(x)$ ist einfach durch $\overline{y_x^{(1)}}$ gegeben.

Bildet man nun aber $G_\varkappa(x) = \dfrac{y_\varkappa^{(1)} + y_\varkappa^{(2)}}{2}$, so erhält man Null. Dies ist ohne weiteres klar, da bei der Berechnung von $y_\varkappa^{(1)}$ bzw. $y_\varkappa^{(2)}$ die geradlinigen Stücke von $-\alpha-\varepsilon$ bis $-\alpha+\varepsilon$ in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden, die Beiträge zum Integral $G_\varkappa$ also einander aufheben. Wir müssen daher den in Fig. 4 stark ausgezogenen Integrationsweg wählen. Ersetzen wir $L_1 + L_2$ durch das geradlinige Stück von $\alpha - \varepsilon e^{\frac{\pi i}{2}}$ bis $\alpha + \varepsilon e^{\frac{\pi i}{2}}$, so erhält man nach genau analoger Rechnung wie vorhin

$$G_\varkappa(x) \sim \frac{1}{2\sqrt{\pi \varkappa \operatorname{tg}\alpha}}\, e^{\varkappa(\sin\alpha\cos\alpha - \alpha)}\left(1 + O\left(\varkappa^{-1/3}\right)\right).$$

Dies gibt uns zugleich die Möglichkeit, die rein imaginäre asymptotische Entwicklung von $y_\varkappa^{(1)}$ zu korrigieren, d. h. den dominanten reellen Term zu

Fig. 4.

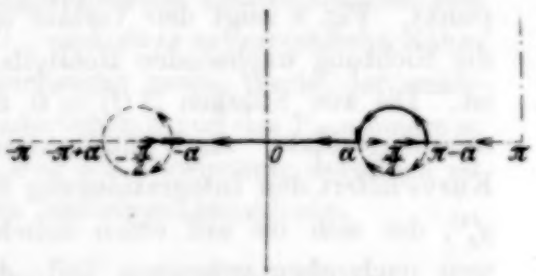



Fig. 5.

berechnen. Wie aus Fig. 5 unmittelbar abzulesen ist, tritt der asymptotische Ausdruck von $G_\varkappa(x)$ hinzu und wir erhalten

$$y_\varkappa^{(1)}(x) \sim \frac{1}{i\sqrt{\pi \varkappa \operatorname{tg}\alpha}}\left(e^{\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)} + \frac{i}{2}\, e^{-\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)}\right)$$

$$y_\varkappa^{(2)}(x) = y_\varkappa^{1}(x) \sim -\frac{1}{i\sqrt{\pi \varkappa \operatorname{tg}\alpha}}\left(e^{\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)} - \frac{i}{2}\, e^{-\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)}\right).$$

Die Definitionsrelation $G_\varkappa = \dfrac{y_\varkappa^{(1)} + y_\varkappa^{(2)}}{2}$ ist natürlich jetzt wieder erfüllt. Während die rein imaginäre asymptotische Darstellung für $y_\varkappa^{(1)}$, $y_\varkappa^{(2)}$ die Wronskische Determinante unserer Differentialgleichung zu Null machen würde, wird sie jetzt, wie es sein soll, $2\,i/\pi\varkappa$. Physikalisch gesprochen erhält man so den richtigen Strom [1]).

[1]) Auf die Bedeutung dieser Tatsache wurde der Verf. bereits frühzeitig (1929) von Herrn Dr. Kudar brieflich, und später auch von Herrn Prof. Pauli und insbesondere Herrn Dr. Guth hingewiesen.

2. und 3. Die Fälle, wo $a = 1$ und $a > 1$, erledigen sich in analoger Weise und geben gegenüber der früheren Arbeit[1]) nichts Neues.

Bisher wurde ständig vorausgesetzt, daß $x$ und $\varkappa$ und daher auch $x/\varkappa = a$ reell seien. Diese Voraussetzung ist gerade im Text nicht erfüllt. Denn es ist

$$x/\varkappa = \frac{\sqrt{2\,m\,E}}{h}\,r \Big/ \sqrt{\frac{2m}{E}}\,\frac{2e^2 Z}{h} = \frac{E}{\frac{2e^2 Z}{r}},$$

und daher definiert die Relation

$$a = \cos^2 \alpha_0 = \frac{r_0}{r^*} - i\,\frac{\hbar\,\lambda}{2\,V_0}$$

einen komplexen Winkel. Doch geht wegen der Kleinheit des imaginären Teiles von $x$ und $\varkappa$ erstens $x$ sehr angenähert längs der reellen Achse ins Unendliche, und zweitens ist der Winkel $\alpha_0$ sehr angenähert reell. Man wird daher die Gültigkeit obiger asymptotischer Darstellungen auch noch für diesen Fall erwarten, welche Vermutung in seiner demnächst erscheinenden Dissertation Frenkel tatsächlich bewiesen hat.

Schließlich wurden im Text noch asymptotische Darstellungen der Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}\,x^2} + \left(1 - \frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}\right) y = 0$$

benötigt. Diese mußten, da sich die Debyesche Sattelpunktsmethode wegen der zwei auftretenden Parameter $\varkappa$ und $l$ nicht unmittelbar anwenden läßt, nach einer mehr elementaren Methode[2]) berechnet werden. Die richtigen Vorzeichen und Koeffizienten erhält man in diesem Falle durch Grenzübergang einerseits zu $l = 0$, andererseits zu $\varkappa = 0$ (Besselsche Funktionen).

*Wien*, Institut für theoretische Physik der Universität.

[1]) Th. Sexl, l. c.
[2]) Vgl. z. B. Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 72, 1929.

# Zur Kernstreuung von $\beta$-Teilchen.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1933.)

Auf Grund der iterierten Diracschen Gleichungen wird die Kernstreuung von $\beta$-Teilchen nach dem Bornschen Approximationsverfahren mit Beschränkung auf die erste Näherung berechnet. Die Rutherfordsche Formel multipliziert sich mit dem Faktor $1 - \beta^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2} + \beta \pi \alpha_f \sin \frac{\Theta}{2}$ ($\beta = v/c$, $\alpha_f$ = Feinstrukturkonstante), wobei das erste Zusatzglied von dem Spinterm, das zweite von dem Relativitätsterm der Diracschen Gleichungen herrührt. Im Einklang mit den Experimenten Nehers nimmt also die Streuung schneller als mit dem Quadrat der Kernladung zu. Auch die Winkelabhängigkeit der Streuung wird gut wiedergegeben, dagegen sind die absoluten Werte der Streuintensität um 10 bis 20% kleiner als die an Al experimentell gefundenen. Es muß offen bleiben, ob diese Diskrepanz durch Berücksichtigung der höheren Näherungen der Bornschen Methode erklärt werden kann.

Im Vergleich mit den schönen und klaren Experimenten über die Kernstreuung von $\alpha$-Teilchen, die in den Experimenten über die anomale Streuung derselben gipfeln und wichtige Aufschlüsse über den Kernbau zu liefern vermögen, lassen die viel schwierigeren Experimente über die Streuung von $\beta$-Teilchen viel zu wünschen übrig. Man kann von vornherein überlegen, daß Experimente über $\beta$-Streuung weit weniger aufschlußreich sein können als Experimente über $\alpha$-Streuung. Denn in klassischer Sprache ausgedrückt, ist die kürzeste Entfernung vom Kernmittelpunkt, bis zu der das einfallende Teilchen vordringt, der kinetischen Energie desselben umgekehrt proportional und daher in dem Falle von $\beta$-Teilchen weit größer als in dem von $\alpha$-Teilchen. Es sind nun im wesentlichen drei Tatsachen, welche die Streuversuche mit $\beta$-Teilchen und ihre Ausdeutung problematisch machen: 1. muß im Gegensatz zu den $\alpha$-Teilchen das Problem der Kern-$\beta$-Streuung relativistisch auf Grund der Diracschen Gleichungen behandelt werden; 2. sind die Schwierigkeiten rein technischer Natur bei den $\beta$-Teilchen bedeutend größer, denn einerseits sind die von den radioaktiven Elementen emittierten $\beta$-Teilchen meist nicht homogen und ist ihre Homogenisierung nur durch weitgehende Intensitätsverluste erreichbar, andererseits machen sich die von der Streusubstanz emittierten Sekundärelektronen sehr störend bemerkbar; 3. ist von fundamentaler Bedeutung, daß die Bedingung der Einzelstreuung erfüllt sein muß, gegen welche Bedingung alle frühzeitig angestellten Experimente verstoßen.

So können nur die Experimente von Chadwick und Mercier[1]) und die von Schonland[2]) herangezogen werden. Chadwick und Mercier arbeiteten nach der „annular ring"-Methode mit den weitgehend inhomogenen β-Strahlen von RaE, die mit Hilfe einer Ionisationskammer registriert wurden, und untersuchten die Streuung an Al, Cu, Ag und Au. Sie glauben festgestellt zu haben, daß die Streuung proportional mit dem Quadrat der Kernladung anwächst. Die absoluten Werte der Streuintensität verglichen sie mit den klassischen relativistischen Korrektionsrechnungen an der Rutherfordschen Theorie von Darwin[3]) und fanden eine Überschreitung bis zu 25%, die sie wegen der Inhomogenität der Primärstrahlen als innerhalb der Fehlergrenzen liegend betrachten. Schonland, der mit Kathodenstrahlen experimentierte, will eine Übereinstimmung der absoluten Streuintensität mit der Darwinschen Theorie festgestellt haben, und außerdem eine Quadratabhängigkeit der Streuung von der Kernladung. Diese Experimente werden überholt durch eine kürzlich angestellte Untersuchung von Neher[4]). Dieser Autor legte besonderes Gewicht auf die Homogenität der primären Kathodenstrahlen und untersuchte die Streuung an dünnen Folien aus Al, Ag und Au. Die Primärelektronen hatten Energien von 56 bis 145 kV ($\beta = v/c$ von 0,436 bis 0,630). Durch besondere Vorsichtsmaßregeln wurde die Wirksamkeit von Sekundärelektronen ausgeschaltet und streng auf Einhaltung der Bedingung für Einzelstreuung geachtet. Die Streuung wurde in bezug auf ihre Abhängigkeit von der Primärenergie, der Kernladung und dem Streuwinkel untersucht. Ebenso wurden die absoluten Intensitäten der Streustrahlung gemessen. Die Resultate waren die nachfolgenden: 1. Die Intensität der Streustrahlung ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Energie der einfallenden Teilchen; 2. die Streuung nimmt schneller als mit dem Quadrat der Kernladung zu; 3. die Abhängigkeit vom Streuwinkel wird angenähert durch die Rutherfordsche Formel gegeben.

Neher verglich seine experimentellen Ergebnisse mit einer Theorie von Mott[5]). Mott versuchte bei seiner Untersuchung der Elektronenpolarisation die Streuung an einem Coulombschen Kraftzentrum auf Grund der Diracschen Gleichungen durch eine sinngemäße Verall-

---

[1]) J. Chadwick u. P. H. Mercier, Phil. Mag. (6) **50**, 208, 1925.
[2]) B. F. J. Schonland, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 87, 1927.
[3]) C. G. Darwin, Phil. Mag. (6) **25**, 201, 1913.
[4]) H. V. Neher, Phys. Rev. (2) **38**, 1321, 1931; vgl. auch O. Klemperer, Ann. d. Phys. (5) **3**, 849, 1929.
[5]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 425, 1929; **135**, 429, 1931.

gemeinerung der Gordonschen Lösung des Problems der $\alpha$-Streuung (Entwicklung nach Kugelfunktionen) streng zu berechnen. Da die Reihen über die Kugelfunktionen in geschlossener Form nicht summierbar waren, wurden die Reihenkoeffizienten nach der Feinstrukturkonstante $\alpha_f = \frac{e^2}{\hbar c} Z$ entwickelt und die Glieder zweiter Ordnung in $\alpha_f$ numerisch mitberücksichtigt.

Für das vorliegende Problem wird es jedoch genügen, das Bornsche Approximationsverfahren mit Beschränkung auf die erste Näherung durchzuführen, denn das zugrunde liegende Wechselwirkungspotential (abgeschirmtes Coulombpotential) ist gerade dasjenige, für welches nach einem Argument von Bohr das Bornsche Verfahren zulässig ist.

Wir haben also auszugehen von den Diracschen Gleichungen, welche bei Abwesenheit eines Magnetfeldes lauten:

$$\left(p_0 + m_0 c + \frac{e}{c} V\right) \psi_1 + (p_1 - i p_2)\, \psi_4 + p_3 \psi_3 = 0,$$

$$\left(p_0 + m_0 c + \frac{e}{c} V\right) \psi_2 + (p_1 + i p_2)\, \psi_3 - p_3 \psi_4 = 0,$$

$$\left(p_0 - m_0 c + \frac{e}{c} V\right) \psi_3 + (p_1 - i p_2)\, \psi_2 + p_3 \psi_1 = 0,$$

$$\left(p_0 - m_0 c + \frac{e}{c} V\right) \psi_4 + (p_1 + i p_2)\, \psi_1 - p_3 \psi_2 = 0,$$

worin $p_0 = E/c$, $p_k = -\hbar i \frac{\partial}{\partial x_k}$.

Da ungestört eine einfallende ebene Welle in der $z$-Richtung vorhanden sein soll, lautet die nullte Näherung ($p_1 = p_2 = 0$, $V = 0$):

$$\psi_1^{(0)} = -\frac{A p}{p_0 + m_0 c} e^{i k z},$$

$$\psi_2^{(0)} = \frac{B p}{p_0 + m_0 c} e^{i k z},$$

$$\psi_3^{(0)} = A e^{i k z},$$

$$\psi_4^{(0)} = B e^{i k z},$$

wobei $p = mv$ und $k = mv/\hbar$, die Wellenzahl des Elektrons, bedeutet.

Nach dem Bornschen Verfahren setzen wir nun in erster Näherung an

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \cdots,$$

wobei $\lambda$ einen Entwicklungsparameter, $\psi^{(0)}$ die in der $z$-Richtung einfallende ebene Welle und $\psi^{(1)}$, auf das wir uns beschränken wollen, die zu

bestimmende gestreute Welle darstellt. Wir iterieren nun die Diracschen Gleichungen und erhalten

$$\left\{-\left(p_0+\frac{e}{c}V\right)^2+m_0^2c^2-\hbar^2\Delta+\frac{ie\hbar}{c}\varrho_1\sum_{k=1}^{3}\sigma_k\mathfrak{E}_k\right\}\psi=0,$$

worin $\varrho_1$ und $\sigma_k$ die Diracschen Operatoren und $\mathfrak{E}=-\operatorname{grad}V$ bedeuten. Führen wir nun als Längeneinheit die reziproke Wellenzahl ein und setzen am Ort des Elektrons ein abgeschirmtes Coulombpotential voraus: $V=\frac{Ze}{r}e^{-\alpha r}$, so kann die letzte Gleichung geschrieben werden:

$$\left\{\Delta+1+\frac{2}{\beta}\frac{\alpha_f}{r'}e^{-\alpha r'/k}+\frac{\alpha_f^2}{r'^2}e^{-2\alpha r'/k}-i\frac{\alpha_f}{r'^3}e^{-\alpha r'/k}\varrho_1\sum_{k=1}^{3}(\sigma_k,\mathfrak{r}'+\alpha\mathfrak{r}'^2/k)\right\}\psi=0$$

mit $\beta=v/c$.

Man kann sagen, daß die drei letzten Glieder in der geschweiften Klammer die Streuung verursachen. Für kleine Geschwindigkeiten, d. h. kleine $\beta$ würde der erste Term der ausschlaggebende sein, also die Streuung eine Rutherfordsche werden. Für Geschwindigkeiten jedoch, die mit der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar sind, wird der Relativitätsterm $\alpha_f^2/r'^2$ und der Spinterm $i\frac{\alpha_f}{r'^3}\varrho_1\sum(\sigma_k\mathfrak{r}')$ von der gleichen Größenordnung wie der erste Term. *Wir setzen daher bei der folgenden Berechnung alle drei Glieder als von gleicher Größenordnung voraus.* Kehren wir zur ursprünglichen Längeneinheit zurück, so bestimmt sich also die erste Näherung aus den Gleichungen:

$$(\Delta+k^2)\,\psi_1^{(1)}=\left\{-\frac{2em}{\hbar^2}V-\frac{e^2}{\hbar^2c^2}V^2\right\}\psi_1^{(0)}+\frac{ie}{c\hbar}\{(\mathfrak{E}_1-i\mathfrak{E}_2)\,\psi_4^{(0)}+\mathfrak{E}_3\psi_3^{(0)}\},$$

$$(\Delta+k^2)\,\psi_2^{(1)}=\left\{-\frac{2em}{\hbar^2}V-\frac{e^2}{\hbar^2c^2}V^2\right\}\psi_2^{(0)}+\frac{ie}{c\hbar}\{(\mathfrak{E}_1+i\mathfrak{E}_2)\,\psi_3^{(0)}-\mathfrak{E}_3\psi_4^{(0)}\},$$

$$(\Delta+k^2)\,\psi_3^{(1)}=\left\{-\frac{2em}{\hbar^2}V-\frac{e^2}{\hbar^2c^2}V^2\right\}\psi_3^{(0)}+\frac{ie}{c\hbar}\{(\mathfrak{E}_1-i\mathfrak{E}_2)\,\psi_2^{(0)}+\mathfrak{E}_3\psi_1^{(0)}\},$$

$$(\Delta+k^2)\,\psi_4^{(1)}=\left\{-\frac{2em}{\hbar^2}V-\frac{e^2}{\hbar^2c^2}V^2\right\}\psi_4^{(0)}+\frac{ie}{c\hbar}\{(\mathfrak{E}_1+i\mathfrak{E}_2)\,\psi_1^{(0)}-\mathfrak{E}_3\psi_2^{(0)}\},$$

oder abgekürzt

$$(\Delta+k^2)\,\psi^{(1)}=f\psi^{(0)}.$$

Integriert ergibt dies

$$\psi^{(1)}=-\frac{1}{4\pi}\int f\psi^{(0)}\cdot\frac{e^{ikr_{PQ}}}{r_{PQ}}\,d\tau,$$

wobei $PQ$ den Abstand Quellpunkt—Aufpunkt bedeutet (vgl. Fig. 1).

Wir beschränken uns nun darauf, die Auswertung dieser Integrale für den typischen Fall $\psi_1^{(1)}$ anzudeuten. Nach Einführung von Polarkoordinaten $\varrho$, $\vartheta$, $\varphi$ (vgl. Fig. 1) findet man in bekannter Weise[1])

$$\psi_1^{(1)} = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ikr}}{r}\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{id\cos\vartheta\cdot\varrho}\,\varrho^2\,d\varrho\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\left\{\left(\frac{2em}{\hbar^2}V + \frac{e^2}{\hbar^2c^2}V^2\right)\frac{Ap}{p_0+m_0c} + \frac{ie}{ch}\left(-\frac{\partial V}{\partial x}+i\frac{\partial V}{\partial y}\right)B - \frac{ie}{ch}\frac{\partial V}{\partial z}A\right\}$$

mit $d = 2k\sin\dfrac{\Theta}{2}$.

Die auftretenden vier Integraltypen sind:

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{id\cos\vartheta\cdot\varrho}\,\varrho^2\,d\varrho\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\cdot V = \frac{4\pi Ze}{d}\int_0^{\infty} e^{-\alpha\varrho}\sin d\varrho\cdot d\varrho = \frac{4\pi Ze}{d}\frac{d}{\alpha^2+d^2}, \tag{1}$$

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{id\cos\vartheta\cdot\varrho}\,\varrho^2\,d\varrho\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\cdot V^2 = \frac{4\pi Z^2e^2}{d}\int_0^{\infty}\frac{e^{-2\alpha\varrho}}{\varrho}\sin d\varrho\cdot d\varrho = \frac{4\pi Z^2e^2}{d}\cdot\operatorname{arctg}\frac{d}{2\alpha}, \tag{2}$$

$$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{id\cos\vartheta\cdot\varrho}\,\varrho^2\,d\varrho\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi\cdot\left\{\begin{matrix}\dfrac{\partial V}{\partial x}\pm i\dfrac{\partial V}{\partial y}\\ \dfrac{\partial V}{\partial z}\end{matrix}\right\}. \tag{3), (4)}$$

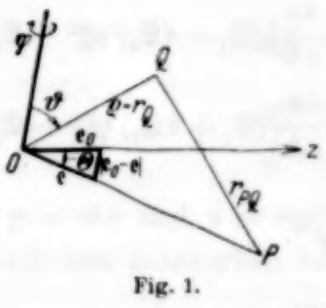



Fig. 1.

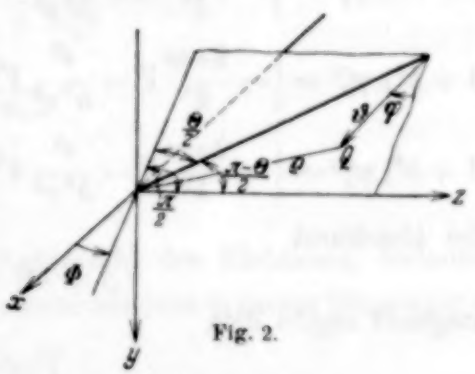



Fig. 2.

[1]) Vgl. etwa A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn A.-G., 1929. S. 229.

Um diese letzteren auswerten zu können, charakterisieren wir die Polarachse durch die Winkel $\frac{\pi - \Theta}{2}$ gegen die positive $z$-Achse bzw. $\Phi + \pi$ gegen die positive $x$-Achse (vgl. Fig. 2). Dann findet man bei Anwendung des sphärischen cos-Satzes:

$$\frac{z}{\varrho} = \cos(\varrho z) = \cos\varphi \sin\vartheta \cos\frac{\Theta}{2} + \cos\vartheta \sin\frac{\Theta}{2},$$

$$\frac{y}{\varrho} = \cos(\varrho y) = -\left(-\cos\varphi \sin\vartheta \sin\frac{\Theta}{2} + \cos\vartheta \cos\frac{\Theta}{2}\right)\sin\Phi - \sin\vartheta \sin\varphi \cos\Phi,$$

$$\frac{x}{\varrho} = \cos(\varrho x) = -\left(-\cos\varphi \sin\vartheta \sin\frac{\Theta}{2} + \cos\vartheta \cos\frac{\Theta}{2}\right)\cos\Phi + \sin\vartheta \sin\varphi \sin\Phi.$$

Also ist

$$\frac{\partial V}{\partial x} \pm i\frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{Ze}{\varrho} e^{-\alpha\varrho}\left(\frac{1}{\varrho} + \alpha\right)(\cos(\varrho x) \pm i\cos(\varrho y))$$
$$= +\frac{Ze}{\varrho} e^{-\alpha\varrho}\left(\frac{1}{\varrho} + \alpha\right)\cos\vartheta \cos\frac{\Theta}{2} e^{\pm i\Phi} + \begin{cases}\sin\varphi\\ \cos\varphi\end{cases},$$

wobei die anderen Glieder nicht betrachtet zu werden brauchen, da sie entweder einen $\sin\varphi$ oder $\cos\varphi$ enthalten und sich daher bei Integration über $\varphi$ wegheben.

Man erhält somit:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{i\mathrm{d}\cos\vartheta\cdot\varrho}\,\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial x} \pm i\frac{\partial V}{\partial y}\right) = 2\pi Ze\cos\frac{\Theta}{2}\cdot\frac{2i\mathrm{d}}{\alpha^2+\mathrm{d}^2}e^{\pm i\Phi}, \quad (3)$$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{i\mathrm{d}\cos\vartheta\cdot\varrho}\,\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi\cdot\frac{\partial V}{\partial z} = -2\pi Ze\sin\frac{\Theta}{2}\cdot\frac{2i\mathrm{d}}{\alpha^2+\mathrm{d}^2}. \quad (4)$$

Also wird weiter:

$$\psi_1^{(1)} = -\frac{e^{ikr}}{r}\frac{Ze^2}{2mv^2}\left\{\frac{A\beta}{1+\sqrt{1-\beta^2}}\left(\frac{\operatorname{cosec}^2\frac{\Theta}{2}}{1+\frac{\alpha^2}{\mathrm{d}^2}} + \beta\alpha_f \operatorname{arctg}\frac{\mathrm{d}}{2\alpha}\operatorname{cosec}\frac{\Theta}{2} - \frac{1+\sqrt{1-\beta^2}}{1+\frac{\alpha^2}{\mathrm{d}^2}}\right) + \frac{B\beta}{1+\frac{\alpha^2}{\mathrm{d}^2}}\operatorname{ctg}\frac{\Theta}{2}e^{-i\Phi}\right\}.$$

Ebenso bestimmen sich die anderen $\psi_k^{(1)}$. Wir erhalten also die Lösung:

$$\psi_1 = -\frac{\beta}{1+\sqrt{1-\beta^2}}\left[e^{ikz}A + \frac{e^{ikr}}{r}\frac{Ze^2}{2mv^2}\{Ah + Bje^{-i\varphi}\}\right],$$

$$\psi_2 = \frac{\beta}{1+\sqrt{1-\beta^2}}\left[e^{ikz}B + \frac{e^{ikr}}{r}\frac{Ze^2}{2mv^2}\{Bh - Aje^{i\varphi}\}\right],$$

$$\psi_3 = e^{ikz}A + \frac{e^{ikr}}{r}\frac{Ze^2}{2mv^2}\{Af - Bge^{-i\varphi}\},$$

$$\psi_4 = e^{ikz}B + \frac{e^{ikr}}{r}\frac{Ze^2}{2mv^2}\{Bf + Age^{i\varphi}\},$$

worin

$$h = \frac{1}{1+\frac{\alpha^2}{d^2}}\operatorname{cosec}^2\frac{\Theta}{2} + \operatorname{arctg}\frac{d}{2\alpha}\cdot\beta\alpha_f\operatorname{cosec}\frac{\Theta}{2} - \frac{1+\sqrt{1-\beta^2}}{1+\frac{\alpha^2}{d^2}},$$

$$j = \frac{1+\sqrt{1-\beta^2}}{1+\frac{\alpha^2}{d^2}}\operatorname{ctg}\frac{\Theta}{2},$$

$$f = \frac{1}{1+\frac{\alpha^2}{d^2}}\operatorname{cosec}^2\frac{\Theta}{2} + \operatorname{arctg}\frac{d}{2\alpha}\cdot\beta\alpha_f\operatorname{cosec}\frac{\Theta}{2} - \frac{\beta^2}{1+\sqrt{1-\beta^2}}\frac{1}{1+\frac{\alpha^2}{d^2}},$$

$$g = \frac{1}{1+\frac{\alpha^2}{d^2}}\frac{\beta^2}{1+\sqrt{1-\beta^2}}\operatorname{ctg}\frac{\Theta}{2}.$$

Bilden wir jetzt die Teilchendichte und nehmen innerhalb der winkelabhängigen Terme noch die Glieder mit $\beta^2$ mit, so wird die Zahl der um den Winkel $\Theta$ zur ursprünglichen Richtung in den Raumwinkel $d\omega$ hineingestreuten Teilchen

$$nt\left(\frac{Ze^2}{4E_\beta r}\right)^2\left\{\frac{\operatorname{cosec}^4\frac{\Theta}{2}}{\left(1+\frac{\alpha^2}{d^2}\right)^2} - \frac{\beta^2\operatorname{cosec}^2\frac{\Theta}{2}}{\left(1+\frac{\alpha^2}{d^2}\right)^2} + \frac{\operatorname{arctg}\frac{d}{2\alpha}}{1+\frac{\alpha^2}{d^2}}2\beta\alpha_f\operatorname{cosec}^3\frac{\Theta}{2}\right\}d\omega.$$

Wir merken an, daß eine allfällige Abschirmung des Kerns nur bei sehr kleinen Streuwinkeln eine Rolle spielen kann und sonst gestrichen werden kann. Setzen wir also $\alpha = 0$, so wird

$$nt\left(\frac{Ze^2}{4E_\beta r}\right)^2\operatorname{cosec}^4\frac{\Theta}{2}\left\{1 - \beta^2\sin^2\frac{\Theta}{2} + \beta\pi\alpha_f\sin\frac{\Theta}{2}\right\}d\omega,$$

wobei $n$ die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter der streuenden Substanz und $t$ ihre Dicke ist. Der erste Term in der geschweiften Klammer repräsentiert die Rutherfordsche Streuung, der zweite kennzeichnet den Einfluß des Spins, während der dritte Term von dem Relativitätsterm herrührt.

Die gefundene Streuformel gibt die experimentellen Resultate: 1. Die Intensität der Streustrahlung ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Energie der einfallenden Teilchen; 2. die Streuung nimmt schneller zu als mit dem Quadrat der Kernladung $\left(\text{dritter Term mit } \alpha_f = \frac{e^2}{hc} Z!\right)$ und 3. die Formel gibt die Abhängigkeit vom Streuwinkel richtig wieder. Dagegen sind die theoretischen absoluten Werte der Streuintensität um 10 bis 20% kleiner als die an Al experimentell gefundenen. Es ergibt sich nämlich für $\beta = 0{,}436$ die theoretische Streuintensität zu $0{,}00278\ \text{cm}^{-2}$, während die experimentelle 0,00340 beträgt; dagegen für $\beta = 0{,}630$ zu 0,000430, während die experimentelle 0,000485 ist. Zur Beseitigung dieser Diskrepanz wird man zunächst an den Einfluß des bei den Rechnungen vernachlässigten Kernspins denken. Doch hat Massey[1]) gezeigt, daß dieser Einfluß tatsächlich vernachlässigbar ist. Den Effekt einer Strahlung des um den Winkel $\Theta$ abgelenkten Elektrons bei seiner beschleunigten Bewegung hat Kramers[2]) auf Grund der klassischen Elektrodynamik abgeschätzt und gefunden, daß der Energieverlust durch Strahlung proportional $\frac{1}{2} m v^2 \frac{\beta^3}{Z}$ ist. Mott[3]) versuchte den Einfluß der Strahlung auf die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen nach der Wellenmechanik zu berechnen; er schätzt den Einfluß der Strahlung in der Streuformel auf einige Prozent.

Zusammenfassend muß es also zunächst noch offen bleiben, ob die Diracsche Theorie bei Berücksichtigung der höheren Näherungen der Bornschen Methode die experimentellen Werte befriedigend wiedergeben kann[4]).

Die erste Anregung zu dieser Untersuchung verdankt der Verf. Herrn Prof. Halpern, New York.

*Wien*, Institut für theoretische Physik an der Universität.

---

[1]) H. S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 666, 1930.
[2]) H. A. Kramers, Phil. Mag. (6) **46**, 836, 1923.
[3]) N. F. Mott, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 255, 1931.
[4]) Sollten sich die sehr undurchsichtigen Rechnungen Motts, l. c., als richtig erweisen, so ist sicher, daß die zweite Näherung ein Glied von derselben Größenordnung wie das von dem Relativitätsterm herrührende Glied in der obigen Formel liefert.

# Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. II.

## Starke Magnetfelder.

Von **R. Peierls** in Rom.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1933.)

**Die Berechnung des Diamagnetismus wird auf den Fall starker Felder ausgedehnt und die sich hierbei ergebenden Anomalien mit den im Falle von Wismut beobachteten verglichen.**

*1. Einleitung.* Beim Studium des Diamagnetismus von Leitungselektronen in schwachen Feldern[1]) hatten wir gesehen, daß eine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke schon relativ früh zu erwarten ist, um so früher, je tiefer die Temperatur ist. Wir wollen im folgenden diskutieren, wie der Verlauf des Diamagnetismus in diesem Gebiet im einzelnen aussehen wird.

Während aber die Suszeptibilität für schwache Feder mit Hilfe einer sehr allgemeinen Methode berechnet werden konnte, die die Auffindung der stationären Zustände nicht erfordert, so kommt es in starken Feldern auf die Lage der Eigenwerte im einzelnen an. Dies ist begreiflich, wenn man bedenkt, daß die Feldabhängigkeit gerade dann anfängt, wenn $kT$ mit dem Abstand benachbarter Energieniveaus vergleichbar wird, so daß es vorkommen kann, daß ein Niveau noch sehr stark besetzt ist, das nächste schon nicht mehr.

Wir können daher nicht hoffen, die Rechnungen für starke Felder mit derselben Allgemeinheit durchzuführen, die wir in I benutzten, und wollen uns auf einen speziellen, aber, wie wir glauben, typischen Fall beschränken.

*2. Modell.* Wie wir in I gesehen haben, läßt sich die Hamiltonfunktion eines Elektrons im Kristallgitter, das der Wirkung eines Magnetfeldes unterworfen ist, nach Abspaltung der Spinenergie folgendermaßen schreiben:

$$E = E_1 + \varepsilon(\mathfrak{K}), \tag{1}$$

[1]) R. Peierls, ZS. f. Phys. **80**, 763, 1933; im folgenden mit I zitiert.

worin $E_1$ eine, im allgemeinen von $H$ abhängige Konstante, $\varepsilon$ eine, ebenfalls noch von $H$ abhängende Funktion und $\mathfrak{K}$ ein Vektor ist, dessen Komponenten den Vertauschungsrelationen

$$\mathfrak{K}_x\,\mathfrak{K}_y - \mathfrak{K}_y\,\mathfrak{K}_x = \frac{e\,d^2}{\hbar^2\,c}\,\mathfrak{H}_z \text{ usw.} \tag{2}$$

genügen.

Als erste Vereinfachung wollen wir nun die Annahme einführen, daß die Anzahl der Elektronen in dem betreffenden „Band"[1]) klein ist, so daß nur die tiefsten Energiewerte eine Rolle spielen. D. h. wir brauchen dann die Funktion $\varepsilon$ nur in der Nähe ihres Minimums zu kennen, in dessen Umgebung sie sich im allgemeinen durch eine Parabel ersetzen läßt.

Wir nehmen also an, daß wir schreiben dürfen:

$$E = E_1(H) + \tfrac{1}{2}\,A(H)\cdot[\mathfrak{K} - \mathfrak{K}_0]^2. \tag{3}$$

Hierzu kommt die vom Spin herrührende Energie $\pm\,\mu H$. In dieser Form unterscheidet sich nun das Eigenwertproblem von dem freier Elektronen im Magnetfeld nur dadurch, daß die eingehenden Parameter andere Werte haben: Die Eigenwerte sind um $E_1$ verschoben, und außerdem tritt $m' = \dfrac{\hbar^2}{d^2 A}$ an Stelle der Masse. Wir können daher die Lösung sofort angeben[2]). Die Eigenwerte sind

$$E = E_1 + (2n+1)\,\mu' H + \frac{1}{2m'}\,p_z^2; \qquad \mu' = \frac{e\hbar}{2m'c}. \tag{4}$$

Hierbei ist $n = 0, 1, 2 \ldots$ und $p_z$ ist eine zwischen $-\infty$ und $+\infty$ praktisch kontinuierlich variable Größe. Bei festem $p_z$ und $n$ gibt es noch sehr viele Zustände. Insgesamt liegen bei festem $n$ zwischen $p_z$ und $p_z + d\,p$

$$\frac{e\,H\,V}{4\pi^2\,\hbar^2\,c}\,d\,p \tag{5}$$

Eigenwerte ist das Volumen.

Die Berechnung ist gegenüber der entsprechenden Rechnung bei freien Elektronen dadurch kompliziert, daß sowohl $E_1$ wie $m'$ noch von $H$ abhängen. Von dieser Abhängigkeit rührt jedoch ein Zusatzterm in der freien Energie her, der noch solange proportional $H^2$ ist, wie $\mu H$ klein gegen atomare Energien ist. Wenn wir uns also für die bei kleineren Feldstärken eintretende Abweichung von der Proportionalität mit $H^2$ inter-

[1]) Über die Bedeutung des Begriffes „Band" vgl. R. Peierls, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **11**, 267, 1932.

[2]) Siehe L. Landau, ZS. f. Phys. **64**, 629, 1930.

essieren, so dürfen wir diese Abhängigkeit vernachlässigen. Aus dem gleichen Grunde lassen wir den Spineffekt fort. Beide Vernachlässigungen sind um so mehr erlaubt, als bei Substanzen, bei denen die Feldabhängigkeit besonders früh auftritt, die vernachlässigten Effekte in der Tat wenig zur Suszeptibilität beitragen[1]).

Wir behandeln demnach einfach das Problem, die freie Energie eines Gases von freien Elektronen *ohne Spin* im Magnetfeld zu berechnen, wobei nur $m'$ statt der Elektronenmasse einzusetzen ist.

Übrigens läßt sich das Problem auch für ein nichtkubisches Gitter auf die gleiche Form bringen, nur tritt dann an Stelle des Magnetfeldes ein „effektives Magnetfeld", dessen Richtung nicht genau mit der des wirklichen übereinstimmt, und dessen Größe sich von $H$ um einen richtungsabhängigen Proportionalitätsfaktor unterscheidet. Außerdem kann der Wert von $m'$ noch von der Richtung abhängen. Bei fester Richtung von $H$ bekommt man aber ein Bild von der hier geschilderten Art.

*3. Berechnung des Moments. Beispiel.* Wir wollen die Verhältnisse zunächst in einem noch einfacheren, aber physikalisch sinnlosen Fall diskutieren, um zu verstehen, wie die Anomalien zustande kommen, von denen dann die Rede sein wird. Dazu betrachten wir einen zweidimensionalen Fall, in dem wir die Energiewerte

$$E = (2n + 1)\,\mu' H \tag{4'}$$

haben, die alle die gleiche Vielfachheit

$$\beta \cdot H \tag{5'}$$

besitzen ($\beta$ ist eine Konstante). Wir wollen ferner annehmen, daß wir uns am absoluten Nullpunkt befinden, d. h. wir wollen $kT$ gegenüber $\mu' H$ vernachlässigen.

Wegen der Fermistatistik haben wir dann $\beta H$ Elektronen in dem untersten Zustand unterzubringen, $\beta H$ in dem zweiten usw., bis alle Elektronen untergebracht sind.

Zunächst sei das Feld so stark, daß alle Elektronen bereits im ersten Zustand ($n = 0$) Platz finden. Dann bewirkt eine Änderung von $H$ nur, daß sich die Energie jedes Elektrons (also auch die Gesamtenergie) proportional mit $H$ ändert. Das magnetische Moment wird also hier konstant

[1]) Bei freien Elektronen, bei denen diamagnetische und Spineffekte von denselben Größen abhängen, kompensiert diese diamagnetische Sättigung gerade die paramagnetische.

und man erhält eine diamagnetische Sättigung von der Größe $\mu'$ pro Elektron.

Nimmt nun $H$ ab, so kommt man an einen Punkt, wo $\beta H$ gerade gleich der Anzahl der Elektronen wird, d. h. wo das unterste Niveau gerade voll ist. Nimmt $H$ weiter ab, so müssen Elektronen in das nächsthöhere Niveau übergehen, wodurch die Gesamtenergie erhöht wird. Hier hängt also die Energie in umgekehrtem Sinne von $H$ ab, das Moment wird also in diesem Gebiet paramagnetisch. An der Stelle, wo $\beta H = N$, springt das Moment von einem positiven zu einem negativen Wert. Je mehr Elektronen aber in den Zustand mit $n = 1$ heraufgekommen sind, um so mehr macht sich bei weiterem Abnehmen von $H$ bemerkbar, daß dieses Niveau proportional mit $H$ sinkt. Schließlich nimmt die Energie daher mit abnehmendem $H$ wieder ab. Eine neue Singularität tritt auf, wenn $2\beta H = N$, denn dann werden Elektronen in den dritten Zustand heraufgehoben usw.

Man sieht auf diese Weise: Mit abnehmendem $H$ springt das Moment an gewissen singulären Stellen von negativen (diamagnetischen) zu positiven (paramagnetischen) Werten, um dann allmählich wieder negative Werte zu erreichen. Diese singulären Stellen sind gegeben durch

$$H = \frac{\text{const}}{m} \qquad m = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{6}$$

Im dreidimensionalen Fall mit dem Spektrum (4) werden die Verhältnisse etwas verwischter, weil es zu jedem $n$ noch unendlich viele Zustände, aber mit verschiedener Energie gibt.

Die Rechnung zeigt, daß man auch hier noch Singularitäten erhält, sobald ein neuer Wert von $n$ „angebrochen" wird, was zum ersten Male dann geschieht, wenn der maximale $p$-Wert, der für $n = 0$ besetzt werden muß, um gerade noch alle Elektronen unterzubringen, einer Energie von $2\mu' H$ entspricht. Nur sind hier wegen des kontinuierlichen Spektrums die Singularitäten schwächer, das Moment bleibt stetig, und nur seine Ableitung nach der Feldstärke wird unstetig.

Über die Lage der Singularitäten können wir sagen, daß sie durch die Formel

$$E_0 = (2m + 1)\,\mu' H, \qquad m = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

beschrieben werden. Hierin ist $E_0$ die Konstante der Fermiverteilung, die noch von $H$ abhängt. Für nicht zu starke Felder kann man diese Abhängigkeit jedoch vernachlässigen und die Lage der Singularitäten wird näherungsweise auch hier durch (6) gegeben.

Insbesondere häufen sich also die Singularitäten nach $H = 0$ zu. Bei den meisten Metallen, bei denen in dem praktisch erreichbaren Gebiet $\mu' H \ll E_0$ ist, wird man daher die hier geschilderten Effekte nur beobachten können, wenn man das Magnetfeld räumlich und zeitlich außerordentlich konstant hält.

Leicht zu beobachten ist der Effekt, wenn $E_0$ klein ist (geringe Anzahl der Leitungselektronen) und $\mu'$ groß (großer Diamagnetismus), wie wir das in unseren zu Anfang gemachten Vereinfachungen ausdrücklich angenommen haben.

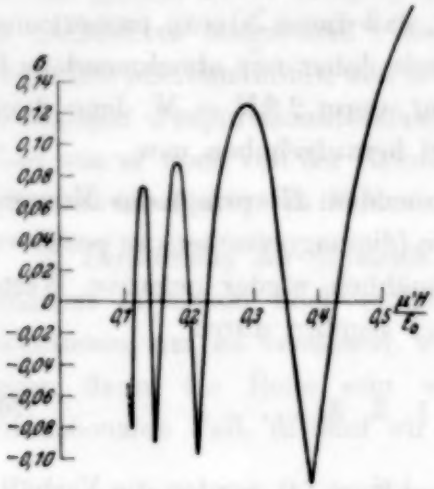



Fig. 1. Theorie, $T = 0$.

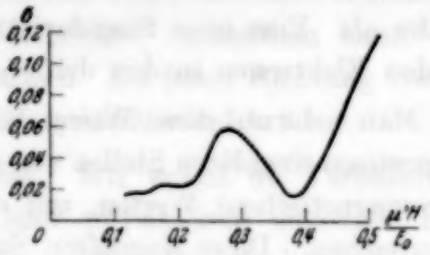



Fig. 2. Theorie, $\frac{kT}{E_0} = 0{,}1$.

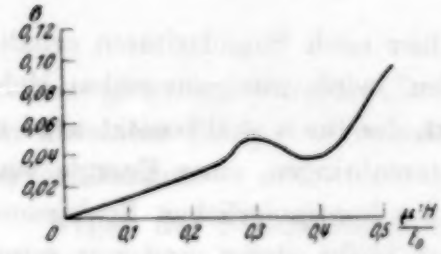



Fig. 3. Theorie, $\frac{kT}{E_0} = 0{,}15$.

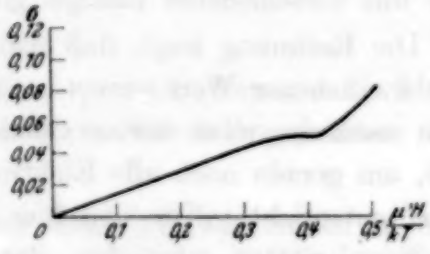



Fig. 4. Theorie, $\frac{kT}{E_0} = 0{,}2$.

Die quantitative Berechnung des Momentes bietet prinzipiell nichts Neues, sie ist in der von Landau (l. c.) angegebenen Formel (27) enthalten.

Für den Grenzfall $T = 0$ ist die Auswertung dieser Formel völlig elementar, für endliche Temperatur führt sie auf ziemlich zeitraubende Integrationen, die nur für wenige Werte der Parameter und mit geringer Genauigkeit (Fehler einige Prozent) durchgeführt wurden.

Die Resultate der Berechnungen sind in Fig. 1 bis 4 dargestellt. Über die Bedeutung der Bezeichnungen ist dabei zu sagen, daß das Moment pro Volumeneinheit gegeben wird durch:

$$-\frac{M}{V} = \frac{e^{3/2}}{\pi^2 \hbar^{3/2} c^{3/2}} \cdot \frac{E_0^{3/2}}{\mu'^{1/2}} \cdot \sigma\left(\frac{\mu' H}{k T}, \frac{E_0}{k T}\right).$$

Hierin und in den Figuren bedeutet $E_0$ die Grenzenergie der Fermiverteilung, *nicht* für den betreffenden Wert der Feldstärke, sondern für $H = 0$. Es ist also annähernd eine Materialkonstante.

Die Funktion $\sigma$ ist für vier verschiedene Temperaturen in den Figuren dargestellt. Für sehr hohe Felder außerhalb des dargestellten Bereiches erreicht $\sigma$ den Sättigungswert $^1/_3$, der einem Moment von $\mu'$ pro Elektron entspricht.

Die zu Anfang vernachlässigten Effekte würden noch ein Zusatzglied bedingen, das in dem hier betrachteten Gebiet proportional zu $H$ ist.

*4. Vergleich mit dem Experiment.* Der Diamagnetismus von Wismut bei tiefen Temperaturen wurde von de Haas und van Alphen[1]) gemessen. Fig. 5 und 6 geben die experimentellen Kurven für zwei Werte der Temperatur

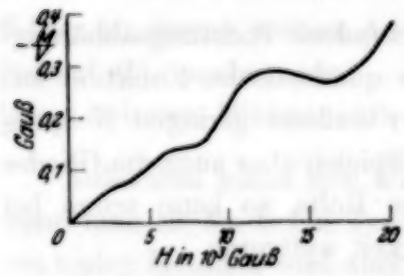



Fig. 5. Experiment, $T = 14{,}2^0$.

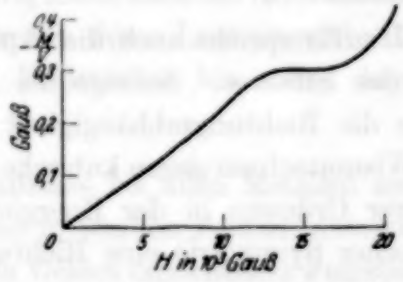



Fig. 6. Experiment, $T = 20{,}4^0$.

wieder. Man sieht, daß der allgemeine Charakter der Kurven mit dem der theoretischen, etwa mit Fig. 3 und 4, übereinstimmt. Besonders zeigen beide gleichmäßig die Anomalien, die mit abnehmendem $H$ immer dichter liegen, und deren Minima, soweit man dies aus den Kurven ablesen kann, der Relation (6) genügen, die zunehmende Verwaschung der Anomalien mit abnehmender Feldstärke und mit wachsender Temperatur.

[1]) W. J. de Haas u. P. M. van Alphen, Proc. Amsterdam **33**. 1106. 1930; Comm. Leiden Nr. 212a.

Eine quantitative Übereinstimmung ist jedoch *nicht* zu erzielen. Versucht man nämlich z. B. die Kurve 3 an die experimentelle 5 anzupassen, so muß man $E_0 \sim 2 \cdot 10^{-14}$ und $\mu' = 0{,}5 \cdot 10^{-18}$ wählen, um die richtige Lage der Anomalien zu erhalten. Dann wird aber die absolute Größe der Magnetisierung 70mal kleiner als die experimentelle.

Es zeigt sich also, daß unser Modell für eine quantitative Beherrschung der bei Wismut vorliegenden Verhältnisse noch zu grob ist. Ob man die Übereinstimmung durch Hinzufügung einer zu $H$ proportionalen Korrektur für die vernachlässigten Effekte noch erheblich verbessern kann, oder ob die Diskrepanz hauptsächlich durch die Annahme (3) bedingt wird, oder dadurch, daß sich in Wirklichkeit die leitenden Elektronen in verschiedenen Bändern befinden, muß dahingestellt bleiben, solange nicht Messungen bei noch tieferen Temperaturen vorliegen, die mehr Feinheiten zeigen.

Daß gerade bei Wismut Formel (3) versagen kann, wird plausibel, wenn man sich vor Augen hält, daß das Wismutgitter durch eine sehr geringe Deformation aus einem einfach kubischen Gitter entsteht. Dabei spaltet jedes Band des einfach kubischen Gitters in acht neue Bänder auf. Die zugehörigen Energieflächen werden um so „scharfkantiger", je kleiner die Deformation ist. Man hat also in der Umgebung des tiefsten Zustandes eine rasche Veränderlichkeit der zweiten Ableitungen der Energiefläche zu erwarten.

Hierfür spricht auch die experimentell gefundene Richtungsabhängigkeit des Effektes. Solange die Energie eine quadratische Funktion ist, sollte die Richtungsabhängigkeit nur von der äußerst geringen Neigung der Wismutachsen gegen kubische herrühren. Spielen aber auch die Glieder höherer Ordnung in der Energiefunktion eine Rolle, so kann schon bei kubischer Symmetrie eine Richtungsabhängigkeit auftreten.

Unbeschadet dieser Grenze für die Anwendbarkeit dieses Modells kann man wohl unseren Resultaten folgendes entnehmen: Das bekannte anomale magnetische Verhalten von Wismut kommt so zustande, daß die Energiefunktion in der Nähe ihres Minimums viel rascher ansteigt als bei freien Elektronen. Hierdurch würde die Suszeptibilität von Wismut um mehrere Größenordnungen größer werden als die normaler Metalle, wenn nicht die außerordentlich geringe Zahl der Leitungselektronen entgegenwirken würde[1]).

[1]) Die oben angegebenen Werte von $\mu'$ und $E_0$ entsprächen einer Elektronenzahl von $2 \cdot 10^{16} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$, doch darf man wohl dieser Zahl wegen der diskutierten Diskrepanz keine große Bedeutung zuschreiben.

Nach unseren Überlegungen hätte Wismut eine Entartungstemperatur von etwa 150°, es wäre also schon bei Zimmertemperatur nicht mehr völlig entartet. (Dies steht, eben wegen der geringen Anzahl der Elektronen, nicht im Widerspruch mit der Größe der spezifischen Wärme.)

Zu einem sehr kleinen Wert für die Elektronenzahl von Wismut kommt man auch durch die Anwendung der gewöhnlichen Formel für den Halleffekt[1]), doch ist dieser Schluß nicht ohne besondere Rechtfertigung zulässig, denn wenn die in dieser Arbeit diskutierten Effekte groß sind, so können sie auch einen erheblichen Einfluß auf die Größe des Halleffektes haben, bei dessen Betrachtung sie gewöhnlich vernachlässigt werden[2]). Auf die Berechnung des Halleffektes ohne Vernachlässigung der Quantisierung werden wir bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

Mit den Vorbehalten, die die fehlende quantitative Übereinstimmung notwendig macht, können wir die Kurven 5, 6 als qualitative Bestätigung unserer Vorstellungen ansehen. Wenn das richtig ist, so müssen weitere Experimente folgendes ergeben:

Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur sollen sich die Minima der Kurve immer mehr vertiefen. Gleichzeitig sollen nach der Seite schwacher Felder hin immer weitere Anomalien auftreten, deren Lage ungefähr durch Formel (6) gegeben wird. Nach hohen Feldstärken hin sollen dagegen keine weiteren Minima auftreten.

Außerdem sollen sich ähnliche Verhältnisse bei allen Metallen zeigen, wenn man sie bei tiefen Temperaturen und in starken Feldern untersucht. Bei vielen Metallen wird aber die Kurve im Gebiet erreichbarer Feldstärken schon so rasch schwanken, daß man nur bei sehr genauer Konstanz von $H$ reproduzierbare Verhältnisse erwarten kann. Am besten sollte der Effekt bei Metallen mit großem Diamagnetismus und kleiner Elektronenzahl (großer Halleffekt) beobachtbar sein.

*5. Zusammenfassung.* Der Verlauf der diamagnetischen Magnetisierung von Metallen bei starken Feldern wird an einem einfachen Spezialfall studiert. Bei tiefen Temperaturen erhält man hier Anomalien, die mit den im Fall von Wismut beobachteten qualitativ, aber nicht quanti-

---

[1]) C. Bellia, ZS. f. Phys. **74**, 655, 1932.
[2]) R. Peierls, Ergebnisse d. exakt. Naturwissenschaften **11**, 306, 1932.

tativ übereinstimmen. Hiernach sollte die Zahl der Leitungselektronen in Wismut sehr klein und die Energiekurve, die für ihre Bewegung maßgebend ist, in der Nähe ihres Minimums sehr steil sein.

Aus diesen Vorstellungen werden Schlüsse auf weitere Messungen gezogen.

Der Verfasser möchte der Rockefeller-Foundation für die Ermöglichung des Aufenthaltes in Rom, Herrn Prof. Fermi für die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institut herzlich danken.

*Rom*, im Januar 1933.

# Über Austauschenergie.

Von V. Fock in Leningrad.

(Eingegangen am 14. Januar 1933.)

Es wird gezeigt, daß im Falle eines Alkaliatoms der Austauschenergie des Valenzelektrons ein linearer Operator zugeordnet werden kann, und es wird die diesem Operator korrespondierende klassische Größe gefunden. Das Einkörperproblem mit Austausch (die Wellengleichung des Valenzelektrons) wird zunächst in nichtrelativistischer Schrödingerscher Form und dann in relativistischer Diracscher Form formuliert, und die Frage nach der Dublettaufspaltung der Alkaliterme wird diskutiert.

*1. „Einkörperproblem" mit Austausch.* Die Hartreeschen Gleichungen mit Austausch können bekanntlich[1]) aus dem Variationsprinzip $\delta W = 0$ abgeleitet werden, wo $W$ die Energie des Atoms ist, welche die folgende Form hat:

$$W = \int \sum_{i=1}^{n+1} \bar{\varphi}_i(x)\, H(x)\, \varphi_i(x)\, \mathrm{d}x + \frac{e^2}{2} \int\int \frac{\varrho(x\,x)\,\varrho(x'\,x') - |\varrho(x\,x')|^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}x'. \tag{1}$$

Hier bedeuten $n+1$ die Anzahl der Elektronen des Atoms, $x$ die Gesamtheit der Variablen eines Elektrons, d. h.

$$x = (x, y, z, \sigma) \quad \text{und} \quad \int f\, \mathrm{d}x = \sum_{\sigma} \int f\, \mathrm{d}\tau,$$

$H(x)$ den Energieoperator eines einzelnen Elektrons für den Fall, daß die übrigen Elektronen abwesend wären, $\varphi_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots n+1)$ die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen im Atom, die als zueinander orthogonal und normiert vorausgesetzt werden:

$$\int \bar{\varphi}_i(x)\, \varphi_j(x)\, \mathrm{d}x = \delta_{ij}, \tag{2}$$

und $\varrho(x\,x')$ bezeichnet die „gemischte Dichte", d. h. den Ausdruck

$$\varrho(x\,x') = \sum_{i=1}^{n+1} \bar{\varphi}_i(x)\, \varphi_i(x'). \tag{3}$$

Bei der Variation von (1) sind die Nebenbedingungen (2) zu beachten.

---

[1]) V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930; P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 240, 1930; V. Fock, ZS. f. Phys. **75**, 622, 1932.

Wir nehmen nun an, daß die Bewegung des $(n+1)$-ten Elektrons (Valenzelektron) auf den Zustand der übrigen $n$ Elektronen (Atomrumpf) keine wesentliche Rückwirkung ausübt. Dann können wir folgendermaßen verfahren. Wir variieren in (1) nicht alle $\varphi_i(x)$ gleichzeitig, sondern bestimmen zunächst die Wellenfunktionen des Atomrumpfes $(i = 1, 2, \ldots, n)$ aus dem Verschwinden der Variation von

$$W_0 = \int \sum_{i=1}^{n} \bar{\varphi}_i(x) H(x) \varphi_i(x) \, dx + \frac{e^2}{2} \int\int \frac{\varrho_0(x x) \varrho_0(x' x') - |\varrho_0(x x')|^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} dx \, dx', \qquad (1^*)$$

wo

$$\varrho_0(x x') = \sum_{i=1}^{n} \bar{\varphi}_i(x) \varphi_i(x') \qquad (3^*)$$

die gemischte Dichte des Atomrumpfes bezeichnet. In den Nebenbedingungen (2) durchlaufen jetzt die Indizes $i$ und $j$ die Werte $i, j = 1, 2, \ldots, n$. Dann variieren wir den Ausdruck (1) für $W$ *bei festgehaltenen* $\varphi_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ nach der Wellenfunktion des Valenzelektrons $\varphi_{n+1}(x)$, die wir nun mit $\psi(x)$ bezeichnen wollen:

$$\varphi_{n+1}(x) = \psi(x). \qquad (4)$$

Die Nebenbedingungen lauten jetzt

$$\int \bar{\varphi}_i(x) \psi(x) \, dx = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \qquad (5)$$

Man darf annehmen, daß die so ermittelte Lösung sich nur sehr wenig von der Lösung des ursprünglichen vollständigeren Variationsproblems unterscheidet (das sowieso nur eine Näherung darstellt).

Spaltet man von der Gesamtenergie $W$ die Energie $W_0$ des Atomrumpfes ab und setzt man

$$W = W_0 + W', \qquad (6)$$

so kann man, da $W_0$ konstant ist, $\psi(x)$ aus $\delta W' = 0$ bestimmen. Ferner kann man aus demselben Grunde für die Termdifferenzen statt der Größen $W_1 - W_2$ die Größen $W_1' - W_2'$ nehmen. Auch wenn man alle $\varphi_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, n+1)$ gleichzeitig variiert hätte, so würde sich der genauere Ausdruck für $W_0$ nur um ganz kleine Größen zweiter Ordnung in der Differenz $\varphi_i(x)_{\text{exakt}} - \varphi_i(x)$ von unserem $W_0$ unterscheiden, da das letztere aus der Minimumbedingung bestimmt wurde.

Wir können also $W_0$ ganz außer Betracht lassen und $W'$ als Energie des Valenzelektrons ansprechen[1]). Aus unseren Gleichungen (1) bis (6) folgt für $W'$ der Ausdruck

$$W' = \int \overline{\psi}(x)\, H(x)\, \psi(x)\, \mathrm{d}x + \int \overline{\psi}(x)\, V(\mathfrak{r})\, \psi(x)\, \mathrm{d}x - e^2 \iint \overline{\psi}(x)\, \frac{\overline{\varrho}_0(x\,x')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\, \psi(x')\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}x', \tag{7}$$

wo die Größe

$$V(\mathfrak{r}) = e^2 \int \frac{\varrho_0(x'\,x')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\, \mathrm{d}x' \tag{8}$$

den von den übrigen Elektronen herrührenden Anteil der potentiellen Energie[2]) des Valenzelektrons darstellt. Für unsere Betrachtungen ist das letzte Glied in (7) wesentlich, welches als die Austauschenergie[3]) des Valenzelektrons gedeutet werden kann.

Aus $\delta W' = 0$ folgt mit Rücksicht auf (5) die Gleichung

$$H(x)\, \psi(x) + V(\mathfrak{r})\, \psi(x) - e^2 \int \frac{\overline{\varrho}_0(x\,x')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\, \psi(x')\, \mathrm{d}x' = E\, \psi(x) + \sum_{i=1}^{n} \lambda_i\, \varphi_i(x), \tag{9}$$

wo die $\lambda_i$ Lagrangesche Faktoren sind. Man kann aber leicht zeigen, daß infolge der Gleichungen, denen die $\varphi_i(x)$ genügen, sämtliche Faktoren $\lambda_i$ verschwinden. Gleichung (9) lautet also einfach

$$H(x)\, \psi(x) + V(\mathfrak{r})\, \psi(x) - e^2 \int \frac{\overline{\varrho}_0(x\,x')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\, \psi(x')\, \mathrm{d}x' = E\, \psi(x). \tag{9*}$$

Die Wellenfunktion $\psi(x)$ des Valenzelektrons genügt somit der *linearen* Integrodifferentialgleichung (9*); sie ist eine Eigenfunktion des linearen Operators in (9*), und der entsprechende Eigenwert $E$ ist ein optischer Term des Atoms. Man überzeugt sich ferner leicht, daß die Wellenfunktionen $\varphi_i(x)$ der inneren Elektronen Eigenfunktionen desselben Operators sind; die entsprechenden Eigenwerte können als Röntgenterme gedeutet werden. Das ganze Spektrum des Atoms wird also durch den Operator in Gleichung (9*) beschrieben.

---

[1]) Analog könnte man auch mehrere Valenzelektronen abspalten; wir beschränken uns hier aber der Einfachheit halber auf den Fall *eines* Valenzelektrons.

[2]) Als Operator: Multiplikation mit $V(\mathfrak{r})$.

[3]) Als Erwartungswert im Zustand $\psi(x)$.

Da $\psi(x)$ und $\varphi_i(x)$ Eigenfunktionen eines und desselben Operators sind, werden die Orthogonalitätsrelationen (5) von selbst erfüllt, und im folgenden brauchen wir nicht dieselben explizite zu berücksichtigen und die Lagrangeschen Faktoren $\lambda_i$ einzuführen.

Wir haben bereits den linearen Charakter von Gleichung (9*) betont. *Es läßt sich also auch der Austauschenergie ein linearer Operator zuordnen.* Bezeichnen wir diesen Operator mit $-A$, so ist $A$ durch den positivdefiniten Kern

$$(x|A|x') = e^2 \frac{\overline{\varrho}_0(x x')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} \tag{10}$$

definiert. Wir können daraus den wichtigen Schluß ziehen, daß das mechanische System: „ein Elektron in einem gegebenen äußeren[1]) Feld" erst dann definiert ist, wenn außer dem elektrostatischen (eventuell auch elektromagnetischen) Feld noch das Austauschfeld gegeben ist. Diese Idee ist der klassischen Theorie völlig fremd, und wir hoffen, daß deren konsequente Durchführung sich in verschiedenen Gebieten der Quantenmechanik als fruchtbar erweisen wird. Die Ergänzung des äußeren Feldes durch das Austauschfeld ist auch in einem gewissen Sinne als abschließend zu betrachten, denn die genaueste im Rahmen des Einkörperproblems mögliche Beschreibung des Elektrons wird durch die Hartreeschen Gleichungen mit Austausch gegeben.

2. *Schrödingergleichung.* Wir wollen nun in unseren Formeln die räumlichen Variablen $\mathfrak{r} = (x, y, z)$ und die Spinvariable $\sigma = \pm 1$ explizite einführen. Die Schrödingerfunktionen (ohne Spin) für die inneren Elektronen bezeichnen wir mit $\psi_i(\mathfrak{r})$ $(i = 1, 2, \ldots, n/2)$ und setzen

$$\varrho(\mathfrak{r}\mathfrak{r}') = \sum_{i=1}^{n/2} \overline{\psi}_i(\mathfrak{r})\, \psi_i(\mathfrak{r}') \tag{11}$$

[Verwechslung mit unserem früheren $\varrho$, Gleichung (3), ist wohl nicht zu befürchten]. Für abgeschlossene Schalen haben wir dann

$$\varrho_0(x x') \equiv \varrho_0(\mathfrak{r}\sigma; \mathfrak{r}'\sigma') = \varrho(\mathfrak{r}\mathfrak{r}')\, \delta_{\sigma\sigma'}. \tag{12}$$

Ferner ist $\varrho(\mathfrak{r}\mathfrak{r}')$ invariant gegenüber räumlichen Drehungen des Koordinatensystems; wenn wir also Polarkoordinaten $(r\vartheta\varphi)$, $(r'\vartheta'\varphi')$ einführen, so gilt

$$\varrho(\mathfrak{r}\mathfrak{r}') = \varrho(r, r', \cos\gamma) \tag{13}$$

mit

$$\cos\gamma = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi - \varphi'). \tag{14}$$

[1]) Da angenommen wird, daß das Valenzelektron keine Rückwirkung auf die Elektronen des Atomrumpfes ausübt, ist auch das Feld der letzteren als „äußeres" Feld zu betrachten.

Der von den inneren Elektronen herrührende Teil der potentiellen Energie wird also[1])

$$V = V(r) = 2e^2 \int \frac{\varrho(\mathfrak{r}'\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,\mathrm{d}\tau'$$

$$= 4\pi e^2 \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{\varrho(r', r', 1)}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\gamma}} r'^2\,\mathrm{d}r'\sin\gamma\,\mathrm{d}\gamma \qquad (15)$$

und hängt nur von $r$ ab. Bezeichnen wir die Wellenfunktion $\psi(x)$ des Valenzelektrons ausführlicher mit $\psi(\mathfrak{r}\sigma)$, so wird der Operator für die Anstauschenergie gleich

$$A\,\psi(\mathfrak{r}\sigma) = e^2 \int \frac{\overline{\varrho}(\mathfrak{r}\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,\psi(\mathfrak{r}'\sigma)\,\mathrm{d}\tau'. \qquad (16)$$

Der Ausdruck $H(x)\,\psi$ ist für das ungestörte Atom gleich[2])

$$H\psi = -\frac{h^2}{2m}\Delta\psi - \frac{(n+1)e^2}{r}\psi. \qquad (17)$$

Die Schrödingergleichung für das Valenzelektron lautet

$$-\frac{h^2}{2m}\Delta\psi + \left(V(r) - \frac{(n+1)e^2}{r}\right)\psi - A\,\psi = E\,\psi, \qquad (18)$$

wo $A$ durch (16) gegeben ist. Der Kern von $A$ ist gleich

$$(\mathfrak{r}\sigma|A|\mathfrak{r}'\sigma') = (\mathfrak{r}|A|\mathfrak{r}')\,\delta_{\sigma\sigma'} \qquad (19)$$

mit

$$(\mathfrak{r}|A|\mathfrak{r}') = \frac{e^2\overline{\varrho}(r, r', \cos\gamma)}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\gamma}}. \qquad (20)$$

Da dieser Kern von den Winkeln $\vartheta$, $\varphi$, $\vartheta'$, $\varphi'$ nur in der Kombination $\cos\gamma$, Gleichung (14), abhängt, ist der Operator $A$ mit den Komponenten des Drehimpulses

$$m_x = yp_z - zp_y, \quad m_y = zp_x - xp_z, \quad m_z = xp_y - yp_x \qquad (21)$$

vertauschbar. Wir können daher von der Schrödingerfunktion $\psi$ in üblicher Weise den von den Winkeln abhängigen Faktor abspalten, indem wir setzen

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\frac{f(r)}{r}\,Y_l(\vartheta, \varphi), \qquad (22)$$

wo $Y_l$ die durch die Forderung

$$\int \overline{Y}_l\,Y_l\,\mathrm{d}\omega = 4\pi. \quad (\mathrm{d}\omega = \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi) \qquad (23)$$

---

[1]) Die „Integration" über $\mathrm{d}x'$ enthält die Summierung über $\sigma'$; daher der Faktor 2.

[2]) Mit $h$ bezeichnen wir die durch $2\pi$ dividierte Planckschе Konstante.

normierte Kugelfunktion bezeichnet. Die Normierungsbedingung für $f(r)$ lautet

$$\int_0^\infty \bar{f}(r) f(r)\, \mathrm{d}r = 1. \tag{24}$$

Um in $A\psi$ die Integration nach $\vartheta'$ und $\varphi'$ auszuführen, entwickeln wir $(\mathfrak{r}|A|\mathfrak{r}')$ nach Legendreschen Kugelfunktionen $P_l(\cos\gamma)$, indem wir setzen

$$(\mathfrak{r}|A|\mathfrak{r}') = \frac{1}{4\pi r r'} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, G_l(r r')\, P_l(\cos\gamma), \tag{25}$$

also

$$G_l(r r') = 2\pi r r' e^2 \int_0^\pi \frac{\bar{\varrho}(r, r', \cos\gamma)}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2 r r' \cos\gamma}} P_l(\cos\gamma) \sin\gamma\, \mathrm{d}\gamma. \tag{26}$$

Wegen der Eigenschaft der Kugelfunktionen

$$\frac{2n+1}{4\pi} \int P_n(\cos\gamma)\, Y_l(\vartheta'\varphi')\, \mathrm{d}\omega' = \delta_{ln}\, Y_l(\vartheta, \varphi) \tag{27}$$

bekommt man aus (18) für $f(r)$ die lineare Integrodifferentialgleichung

$$-\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} f\right) + \left(V(r) - \frac{(n+1)e^2}{r}\right) f - \int_0^\infty G_l(r r') f(r')\, \mathrm{d}r' = E f. \tag{28}$$

Diese Gleichung könnte man auch durch direkte Umformung des Ausdrucks (7) für $W'$ ableiten; auf diese Weise bekommt man zunächst, wenn man $f(r)$ als reell annimmt,

$$W' = \int_0^\infty \left\{\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r}\right)^2 + \left(V(r) - \frac{(n+1)e^2}{r} + \frac{h^2 l(l+1)}{2mr^2}\right) f^2(r)\right\} \mathrm{d}r - \int_0^\infty \int_0^\infty f(r) G_l(r r') f(r)\, \mathrm{d}r\, \mathrm{d}r', \tag{29}$$

und daraus folgt unmittelbar unsere Gleichung (28).

Im Falle des Natriumatoms z. B. ist $G_l(r r')$, in atomaren Einheiten ausgedrückt, gleich

$$G_l(r r') = [f_1(r) f_1(r') + f_2(r) f_2(r')]\, K_l(r r') + 3 f_3(r) f_3(r') \left[\frac{l}{2l+1} K_{l-1}(r r') + \frac{l+1}{2l+1} K_{l+1}(r r')\right], \tag{30}$$

wo $f_1(r)$, $f_2(r)$, $f_3(r)$ die analog (22) definierten Wellenfunktionen der inneren Elektronenschalen sind und

$$\left.\begin{aligned} K_l(rr') &= \frac{1}{2l+1}\frac{r'^l}{r^{l+1}} \quad \text{für} \quad r' \leqq r, \\ K_l(rr') &= \frac{1}{2l+1}\frac{r^l}{r'^{l+1}} \quad \text{für} \quad r' \geqq r \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

gesetzt ist. Gleichung (28) fällt dann mit einer in unserer früheren Arbeit angegebenen Gleichung[1]) zusammen. Eine numerische Integration dieser Gleichung wird gegenwärtig im Optischen Institut in Leningrad ausgeführt. Sofern man nach vorläufigen Ergebnissen urteilen kann, liefert Gleichung (28) gute Näherungswerte für die Natriumterme, wobei das Austauschglied eine wesentliche Rolle spielt[2]).

*3. Klassisches Analogon.* Welche klassische Größe korrespondiert unserem Operator $A$? Um diese Frage zu beantworten, formen wir ihn folgendermaßen um. Wir haben nach (11) und (16)

$$A\psi = e^2 \sum_{i=1}^{n/2} \psi_i(\mathfrak{r}) \int \frac{\overline{\psi}_i(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\, \psi(\mathfrak{r}')\, \mathrm{d}\tau'. \tag{32}$$

Nun ist aber $1/|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|$ der Kern des Operators $-4\pi/\Delta$ (Poissonsche Gleichung der Potentialtheorie). Wir haben daher

$$A = -4\pi e^2 \sum_{i=1}^{n/2} \psi_i(\mathfrak{r}) \frac{1}{\Delta} \overline{\psi}_i(\mathfrak{r}), \tag{33}$$

oder, wenn wir den Operator $p^2$ für das Impulsquadrat einführen,

$$p^2 = -h^2\Delta, \tag{34}$$

bekommen wir

$$A = 4\pi e^2 h^2 \sum_{i=1}^{n/2} \psi_i(\mathfrak{r}) \frac{1}{p^2} \overline{\psi}_i(\mathfrak{r}). \tag{35}$$

Man erkennt, daß beim Übergang zur klassischen Theorie ($h \to 0$) die Größe $A$ verschwindet, wie es auch zu fordern ist. Wir können aber für die Glieder von der Ordnung $h^2$ die entsprechende klassische Größe bestimmen. Zu diesem Zweck müssen wir annehmen, daß $p^2$ mit $x$, $y$, $z$ vertauschbar ist, und die Größe

$$N(\mathfrak{r}) = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \psi_i(\mathfrak{r})\, \overline{\psi}_i(\mathfrak{r}) \tag{36}$$

---

[1]) V. Fock, ZS. f. Phys. **62**, 795, 1930, Formel (26).

[2]) Vgl. auch die kürzlich erschienene Arbeit von J. McDougall, Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 550, 1932, die ein reichhaltiges numerisches Material enthält.

als Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit deuten. Dann wird

$$A = 2\pi e^2 h^2 \frac{N(\mathfrak{r})}{p^2}. \tag{37}$$

Diese Formel kann dazu dienen, die Größe der Austauschenergie auf Grund eines klassischen Modells abzuschätzen. Man hat etwa für $N(\mathfrak{r})$ den Fermischen Wert zu nehmen, $p^2$ mit Hilfe des Energiesatzes als Funktion von $\mathfrak{r}$ auszudrücken und dann den Zeitmittelwert von (37) über die klassische Bahn des Elektrons zu bilden.

Die klassische Hamiltonsche Funktion mit Austausch wäre nach (37)

$$H_{\text{klass.}} = \frac{1}{2m} p^2 + U - 2\pi e^2 h^2 \frac{N(\mathfrak{r})}{p^2}, \tag{38}$$

wo $U = U(\mathfrak{r})$ die potentielle Energie bezeichnet und $N(\mathfrak{r})$ mit $U(\mathfrak{r})$ durch

$$\Delta U(\mathfrak{r}) = -4\pi e^2 N(\mathfrak{r}) \tag{39}$$

verbunden ist.

*4. Diracgleichung.* Wir wollen hier die leitende Idee dieser Arbeit über die Notwendigkeit der Berücksichtigung des Austausches im Einkörperproblem auf die Diracsche Gleichung anzuwenden versuchen. Die Hauptschwierigkeit, die dabei entsteht, wird dadurch verursacht, daß es keine zuverlässige relativistische Formulierung des Mehrkörperproblems gibt. Ferner ist auch das Bedenken berechtigt, daß der Fehler, der dadurch entsteht, daß man das Mehrkörperproblem durch das Einkörperproblem ersetzt, im allgemeinen größer ist als die relativistischen Korrektionen zu den Termwerten[1]). Man kann aber hoffen, daß trotzdem die *Differenz* der Korrektionen für zwei Terme eines Alkalidubletts einen guten Näherungswert für die Dublettaufspaltung gibt. Jedenfalls müssen wir darüber im Klaren sein, daß wir hier den sicheren Boden der Schrödingerschen Theorie verlassen haben und die Begründung der gemachten Annahmen weniger in theoretischen Erwägungen, als in einer möglichen experimentellen Bestätigung der aus diesen Annahmen folgenden Formel für die Dublettaufspaltung suchen.

Wir versuchen zunächst, aus der Breitschen Formulierung des Mehrkörperproblems einige Schlüsse zu ziehen. Mit der Breitschen Retardierungskorrektion ist die Wechselwirkungsenergie von zwei Elektronen gleich

$$H(x, x') = \frac{e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} - \frac{e^2}{2} \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\alpha}'}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} - \frac{e^2}{2} \frac{(\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'))(\boldsymbol{\alpha}' \cdot (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'))}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|^3}, \tag{40}$$

[1]) Dieses Bedenken gilt um so mehr im Falle einer Theorie, welche den Austausch überhaupt nicht in Betracht zieht.

wo $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ ein Vektor mit den drei ersten Diracschen Matrizen als Komponenten ist.

Um den aus (40) folgenden Ausdruck für die Energie der $n+1$ Elektronen [vgl. (1)] abzuleiten, führen wir analog (2) die „gemischte Dichte" ein:

$$\varrho(x\,x') = \sum_{i=1}^{n+1} \overline{\varphi}_i(x)\,\varphi_i(x') = \sum_{i=1}^{n+1} \overline{\varphi}_i\,\varphi_i', \tag{41}$$

sowie den „gemischten Strom" $\mathfrak{s}$, dessen $z$-Komponente z. B. durch die Formel

$$\mathfrak{s}_z(x\,x') = \sum_{i=1}^{n+1} \overline{\varphi}_i\,(\alpha_z\,\varphi_i)' \tag{42}$$

gegeben ist. $x$ bezeichnet hier die Gesamtheit der Variablen $\mathfrak{r}, \zeta$, wo $\zeta = 1, 2, 3, 4$ der Index der Diracschen Wellenfunktion ist. Der Strich in (41) und (42) bedeutet das Ersetzen von $x$ durch $x'$.

Bezeichnen wir ferner mit $H(x)$ den Diracschen Energieoperator mit dem Coulombschen Potential des Kernes

$$H(x) = c\,(\boldsymbol{\alpha}\cdot p) + mc\,\alpha_4 - \frac{(n+1)\,e^2}{\mathfrak{r}}, \tag{43}$$

so kann der Ausdruck für die Energie in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\begin{aligned} W = &\sum_{i=1}^{n+1} \int \overline{\varphi}_i(x)\,H(x)\,\varphi_i(x)\,\mathrm{d}x \\ &+ \frac{e^2}{2} \iint \frac{\varrho(x\,x)\,\varrho(x'\,x') - \varrho(x\,x')\,\varrho(x'\,x)}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x' \\ &- \frac{e^2}{4} \iint \frac{\mathfrak{s}(x\,x)\cdot\mathfrak{s}(x'\,x') - \mathfrak{s}(x\,x')\cdot\mathfrak{s}(x'\,x)}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x' \\ &- \frac{e^2}{4} \iint \frac{\big((\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\cdot\mathfrak{s}(x\,x)\big)\,\big((\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\cdot\mathfrak{s}(x'\,x')\big)}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|^3}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x' \\ &+ \frac{e^2}{4} \iint \frac{\big((\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\cdot\mathfrak{s}(x'\,x)\big)\,\big((\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\cdot\mathfrak{s}(x\,x')\big)}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|^3}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}x'. \end{aligned} \tag{44}$$

Wir können hier, ebenso wie wir es in § 1 getan haben, die Wellenfunktion des Valenzelektrons $\varphi_{n+1}(x) = \psi(x) = \psi(\mathfrak{r}, \zeta)$ abspalten und die Energie $W$ nach Gleichung (6) in zwei Summanden zerlegen. Um die Energie $W'$ des Valenzelektrons in übersichtlicher Form schreiben zu können, führen wir die folgenden Bezeichnungen ein. Wir setzen

$$(\zeta\,|\,\varrho^0\,|\,\zeta') = \sum_{i=1}^{n} \overline{\varphi}_i(\mathfrak{r}'\,\zeta')\,\varphi_i(\mathfrak{r}\,\zeta) \tag{45}$$

und bezeichnen mit

$$\varrho^0 = \varrho^0(\mathfrak{r}'\mathfrak{r}) \tag{46}$$

die vierreihige Matrix mit den Elementen (45). Der von den inneren Elektronen herrührende Anteil $\mathfrak{s}^0$ des Stromvektors $\mathfrak{s}$, Gleichung (42), wird gleich

$$\mathfrak{s}_x^0 = \alpha_x \varrho^0, \quad \mathfrak{s}_y^0 = \alpha_y \varrho^0, \quad \mathfrak{s}_z^0 = \alpha_z \varrho^0. \tag{47}$$

Wir setzen ferner

$$\bar{\varrho}^0(\mathfrak{r}) = \text{Spur}\, \varrho^0(\mathfrak{r}\mathfrak{r}), \quad \bar{\mathfrak{s}}^0(\mathfrak{r}) = \text{Spur}\, \mathfrak{s}^0(\mathfrak{r}\mathfrak{r}). \tag{48}$$

Mit Hilfe von $\bar{\varrho}^0(\mathfrak{r})$ bilden wir die Größe

$$V(\mathfrak{r}) = e^2 \int \frac{\bar{\varrho}^0(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\, d\tau', \tag{49}$$

welche dieselbe Bedeutung wie (8) hat und dem skalaren Potential der inneren Elektronen proportional ist. Da für eine abgeschlossene Schale die Größe $\bar{\mathfrak{s}}^0(\mathfrak{r})$ verschwindet[1]), brauchen wir die entsprechende, dem Vektorpotential analoge Größe nicht auszuschreiben. Wir bezeichnen ferner mit $\gamma$ die Matrix

$$\gamma = \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}. \tag{50}$$

Für die Wellenfunktion $\psi_{n+1} = \psi$ des Valenzelektrons schreiben wir einfach $\psi(\mathfrak{r})$, indem wir die auf die inneren Freiheitsgrade bezügliche Variable $\zeta$ unterdrücken.

Mit diesen Bezeichnungen wird der Ausdruck für die Energie $W'$ des Valenzelektrons gleich

$$\begin{aligned} W' = &\int \bar{\psi}(\mathfrak{r}) H \psi(\mathfrak{r})\, d\tau + \int \bar{\psi}(\mathfrak{r}) V(\mathfrak{r}) \psi(\mathfrak{r})\, d\tau \\ &- e^2 \int\int \frac{\bar{\psi}(\mathfrak{r})\, \varrho^0\, \psi(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\, d\tau\, d\tau' \\ &+ \frac{e^2}{2} \int\int \frac{\bar{\psi}(\mathfrak{r}) [(\boldsymbol{\alpha} \cdot \varrho^0 \boldsymbol{\alpha}) + \gamma\, \varrho^0 \gamma]\, \psi(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\, d\tau\, d\tau'. \end{aligned} \tag{51}$$

Durch Variation dieses Ausdrucks nach $\bar{\psi}(\mathfrak{r})$ bekommt man für $\psi(\mathfrak{r})$ die Gleichung

$$\begin{aligned} &[H + V(\mathfrak{r})]\, \psi - e^2 \int \frac{\varrho^0\, \psi(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\, d\tau' \\ &+ \frac{e^2}{2} \int \frac{[(\boldsymbol{\alpha} \cdot \varrho^0 \boldsymbol{\alpha}) + \gamma\, \varrho^0 \gamma]\, \psi(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}\, d\tau' = W \psi. \end{aligned} \tag{52}$$

[1]) Das läßt sich aus der Struktur der durch die Schrödingerfunktionen ausgedrückten Matrix $\varrho^0$ folgern (vgl. unten S. 206); übrigens ist das Verschwinden von $\bar{\mathfrak{s}}^0(\mathfrak{r})$ auch aus Symmetriegründen zu erwarten.

Der Operator $H + V$ im ersten Gliede ist der gewöhnliche Diracsche Operator für das Zentralfeld (Coulombsches Feld des Kerns und Abschirmung der inneren Elektronen), die übrigen Glieder rühren vom Austausch her, und zwar das zweite Glied vom „Coulombschen" Austausch und das dritte Glied von dem aus der Breitschen Retardierungskorrektion folgenden Austausch; $W$ ist der Energieparameter.

Die weitere Rechnung erfordert die Bestimmung der Matrix $\varrho^0$, Gleichung (45), welche die inneren Elektronen beschreibt. Hier stößt man auf eine Schwierigkeit, denn für die inneren Elektronen sind nur die Schrödingerschen Wellenfunktionen (oder die Paulischen Funktionen mit Spin) bekannt. Zwar kann man daraus auch die Diracschen Funktionen näherungsweise bestimmen, jedoch reicht diese Näherung nicht aus, um die Dublettaufspaltung eindeutig festzulegen.

Einen Überblick über die Struktur der Matrix $\varrho^0$ bekommt man folgendermaßen. Wir denken uns für die Diracschen Matrizen die ursprünglichen von Dirac benutzten Ausdrücke gewählt, also

$$\alpha_x = \varrho_1\sigma_1, \quad \alpha_y = \varrho_1\sigma_2, \quad \alpha_z = \varrho_1\sigma_3, \quad \alpha_4 = \varrho_3 \tag{53}$$

und bezeichnen mit $\sigma_x^0$, $\sigma_y^0$, $\sigma_z^0$ die zweireihigen Paulischen Spinmatrizen

$$\sigma_x^0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_y^0 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_z^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{54}$$

Dann sind bekanntlich für Zustände mit positiver Energie die beiden letzten Komponenten der Diracschen Wellenfunktion klein im Vergleich zu den beiden ersten, und zwar ist annähernd

$$\left.\begin{aligned} \psi_3 &= \frac{1}{2mc}[(p_x - i p_y)\,\psi_2 + p_z \psi_1], \\ \psi_4 &= \frac{1}{2mc}[(p_x + i p_y)\,\psi_1 - p_z \psi_2], \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

oder in symbolischer Form

$$\begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \frac{P}{2mc}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \tag{56}$$

wo mit $P$ der Operator

$$P = \sigma_x^0 p_x + \sigma_y^0 p_y + \sigma_z^0 p_z \tag{57}$$

bezeichnet ist. Wir schreiben $\varrho^0$ als Übermatrix

$$\varrho^0 = \begin{pmatrix} \varrho_{11} & \varrho_{12} \\ \varrho_{21} & \varrho_{22} \end{pmatrix}, \tag{58}$$

wo die $\varrho_{ij}$ zweireihige Matrizen sind. Die Größenordnung dieser Matrizen läßt sich leicht abschätzen: $\varrho_{12}$ und $\varrho_{21}$ sind von der Ordnung $\left|\frac{P}{2mc}\right|$ und $\varrho_{22}$ von der Ordnung $\frac{P^2}{4m^2c^2}$ in bezug auf $\varrho_{11}$. Identifiziert man die ersten zwei Diracschen Funktionen mit denen von Pauli, so wird

$$(\sigma|\varrho_{11}|\sigma') = \varrho(\mathfrak{r}'\mathfrak{r})\,\delta_{\sigma\sigma'}, \tag{59}$$

wo $\varrho(\mathfrak{r}'\mathfrak{r})$ aus dem Schrödingerschen Ausdruck (11) durch Vertauschung von $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$ hervorgeht. Durch Anwendung des Operators $P$ kann man dann auch für $\varrho_{12}$, $\varrho_{21}$ und $\varrho_{22}$ Näherungsausdrücke finden. Leider kann man aber nicht sicher sein, daß der Ausdruck (59) bis zu Gliedern von der Ordnung $\frac{P^2}{4m^2c^2}$ genau ist; mit Sicherheit läßt sich nur sagen, daß in $\varrho^0$ die Matrixelemente von der Ordnung 1 durch die Formel

$$\varrho^0 = \varrho(\mathfrak{r}'\mathfrak{r})\frac{1+\varrho_3}{2} = \varrho(\mathfrak{r}'\mathfrak{r})\frac{1+\alpha_4}{2} \tag{60}$$

richtig wiedergegeben werden, welche aus (58) entsteht, wenn man dort $\varrho_{11}$ durch (59) und $\varrho_{12}$, $\varrho_{21}$ und $\varrho_{22}$ durch Null ersetzt. Aus diesem Grunde wollen wir unsere Rechnungen, die sich auf die Breitsche Formulierung des Mehrkörperproblems stützen, nicht weiter verfolgen. Wir geben hier nur einige Resultate an, die man aus mehr oder weniger willkürlichen Ansätzen für die Diracgleichung mit Austausch ableiten kann.

Tragen wir (60) in (52) ein und vernachlässigen wir die Wechselwirkung der Retardierung mit dem Austausch, so bekommen wir für $\psi$ die Gleichung

$$\left[c(\boldsymbol{\alpha}\cdot p) + mc^2\alpha_4 + U(r) - \frac{1+\alpha_4}{2}A\right]\psi = W\psi, \tag{61}$$

wo zur Abkürzung

$$U(r) = V(r) - \frac{(n+1)e^2}{r} \tag{62}$$

gesetzt ist und der Austauschoperator $A$ die frühere Bedeutung (16) hat[1]).

Es läßt sich nun zeigen, daß im Falle der Gleichung (61) das Austauschglied keinen Beitrag zur Dublettaufspaltung liefert. Um das einzusehen, beachten wir zunächst, daß für den Operator (61) der Flächensatz in der

[1]) Man beachte, daß in (61) neben der Ruhenergie $mc^2$ des Elektrons auch der Operator $A$ für die Austauschenergie mit der Matrix $\alpha_4$ multipliziert wird. Es wäre aber verfrüht, aus diesem Umstand Schlüsse über einen Zusammenhang zwischen der Ruhenergie und der Austauschenergie zu ziehen.

Diracschen Form unverändert gilt. Wir können also Gleichung (61) wie gewöhnlich auf Polarkoordinaten transformieren. Wir bezeichnen mit $k$ die Quantenzahl, durch welche sich die spektroskopischen Quantenzahlen $l$ und $j$ nach der Formel

$$l = |k - \tfrac{1}{2}| - \tfrac{1}{2}, \quad j = |k| - \tfrac{1}{2}, \quad (k = \pm 1, \pm 2, \ldots) \tag{63}$$

ausdrücken lassen. Dann bekommt man für die radialen Funktionen $f_1(r)$ und $f_2(r)$ das folgende System von Integrodifferentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} hc\left(\frac{\mathrm{d}f_2}{\mathrm{d}r} + \frac{k}{r} f_2\right) + [mc^2 + U(r)] f_1 - \int_0^\infty G_{k-1} f_1(r')\,\mathrm{d}r' &= W f_1, \\ hc\left(-\frac{\mathrm{d}f_1}{\mathrm{d}r} + \frac{k}{r} f_1\right) + [-mc^2 + U(r)] f_2 &= W f_2. \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Hier hat $G_k$ für positive $k$ die frühere Bedeutung (26), während für negative $k$ diese Größe durch die Festsetzung

$$G_{-k} = G_{k-1} \tag{65}$$

definiert ist. Aus (64) bekommt man nach einer leichten Rechnung die bekannte Formel für die Dublettaufspaltung:

$$\Delta W = W(k) - W(-k+1) = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(2k-1)\int_0^\infty \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} f_1^2\,\mathrm{d}r, \tag{66}$$

wo man für $f_1(r)$ die Lösung der entsprechenden Schrödingerschen Gleichung (28) nehmen kann.

Gleichung (61) unterscheidet sich von den anderen möglichen Formen der Diracgleichung mit Austausch dadurch, daß sie zur Aufspaltungsformel (66) führt, in welcher die Austauschglieder nicht auftreten. Sie kann daher bequem als „ungestörte" Gleichung aufgefaßt werden, wenn man die Wellengleichung durch Hinzufügen weiterer Glieder, etwa nach (52), vervollkommnen will. Bezeichnet man das Störungsglied mit $H_1\psi$, so kommt zum Ausdruck (66) für die Dublettaufspaltung ein additives Glied

$$\Delta_1 W = (k|H_1|k) - (-k+1|H_1|-k+1) \tag{67}$$

hinzu. Setzt man z. B.

$$H_1\psi = \lambda \frac{1-\alpha_4}{2} A\psi, \tag{68}$$

wo $\lambda$ eine Konstante ist[1]), so wird

$$(k\,|H_1|\,k) = \lambda \int_0^\infty \int_0^\infty f_2^0(r)\, G_k(r\,r')\, f_2^0(r')\, \mathrm{d}r\, \mathrm{d}r', \tag{69}$$

wo

$$f_2^0(r) = -\frac{h}{2mc}\left(\frac{\mathrm{d}f_1}{\mathrm{d}r} - \frac{k}{r} f_1\right) \tag{70}$$

der Näherungswert für die zweite radiale Funktion $f_2(r)$ ist [vgl. Gleichung (64)].

Die Ergebnisse der in diesem Paragraphen durchgeführten Untersuchung über die Diracgleichung mit Austausch sind nicht definitiv, denn wir konnten hier keine bestimmte Formel für die Dublettaufspaltung vorschlagen. Wir möchten aber betonen, daß der Austausch eine wesentliche Korrektion zum Ausdruck (66) liefern kann, so daß es notwendig ist, ihn zu berücksichtigen. Wenn das auch nicht in strenger Weise geschehen kann, so ist eine Theorie, welche den Austausch ganz außer acht läßt, um so weniger befriedigend. Die Klärung der Frage nach der Form der Austauschkorrektion würde vielleicht auch auf das relativistische Mehrkörperproblem einiges Licht werfen.

[1]) Ein solches Glied, mit $\lambda = 2$, entsteht z. B., wenn man (60) in (52) einführt und die Retardierungskorrektion *nicht* vernachlässigt.

# Die Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle.

Von **G. Placzek** in Rom und **E. Teller** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1932.)

Es wird mit der Polarisierbarkeitstheorie die Intensitätsverteilung im reinen Rotationsramanspektrum und im Oszillationsrotationsspektrum mehratomiger Moleküle berechnet. Für den symmetrischen und den Kugelkreisel wird das Problem vollständig gelöst. Für den asymmetrischen Kreisel werden die Auswahlregeln angegeben. Unter anderem ermöglichen es die Resultate, aus der Rotationsstruktur der Schwingungsbanden auf Symmetrieeigenschaften und Zuordnung der Schwingung zu schließen. Eine Reihe von Anwendungen wird diskutiert. — Besitzt die Schwingung einen resultierenden Drehimpuls, so ergibt die Berücksichtigung der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation eine beträchtliche Veränderung der Rotationsstruktur. Ihre Analyse führt nicht nur zur Bestimmung der Trägheitsmomente, sondern auch zu Aussagen über die Schwingungsform.

## *§ 1. Einleitung.*

Bekanntlich zeigen im Streuspektrum von Molekülen sowohl die unverschobene Linie als auch die Ramanlinien häufig eine Verbreiterung, die von der Rotation der Moleküle herrührt. Hierauf ist zum ersten Male von Raman und Krishnan[1]) hingewiesen worden. In einigen Fällen gelang es, die Verbreiterung der unverschobenen Linie in einzelne Rotationslinien aufzulösen, und zwar bei einer Reihe von zweiatomigen Molekülen[2]), und bei den mehratomigen Molekülen $CO_2$[3]) und $NH_3$[4]). Die Auflösung der Rotationsverbreiterung von Schwingungslinien ist bisher bloß bei $CH_4$[5]) und $H_2$[6]) gelungen.

Die theoretische Behandlung des Problems ist bisher nur für zweiatomige Moleküle durchgeführt und zwar von Manneback[7]), der die

---

[1]) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Nature **122**, 882, 1929.

[2]) F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 515, 1929; Phys. Rev. 34, 367. 1929; ZS. f. Phys. **61**, 548, 1930; **66**, 646, 1930; R. W. Wood, Phil. Mag. **7**, 744, 1929; R. W. Wood u. G. H. Dieke, Phys. Rev. **35**, 1355, 1930. S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **6**, 320, 1931.

[3]) W. V. Houston u. C. M. Lewis, Proc. Nat. Acad. Amer. **17**, 229, 1931.

[4]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929; E. Amaldi u. G. Placzek, Naturwissenschaften **20**, 521, 1932.

[5]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

[6]) F. Rasetti, Phys. Rev. l. c.; S. Bhagavantam, l. c.

[7]) C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930; **65**, 574, 1930.

Intensität der Rotationslinien nach der Kramers-Heisenberg-Formel berechnete, der klassische Grenzfall war bereits vorher von Cabannes und Rocard[1]) behandelt worden. Für mehratomige Moleküle hingegen stand die Theorie der Rotationsstruktur bisher noch aus. Die Resultate einer Arbeit von Muskat[2]) über den Ramaneffekt des symmetrischen Kreisels sind auf Moleküle nicht anwendbar, da Muskat als Zwischenzustände bloß die Niveaus eines starren Kreisels betrachtet, während, wie bereits häufig betont worden ist, der Ramaneffekt an Molekülen durch die Wechselwirkung von Kern- und Elektronenbewegung zustande kommt und daher die maßgebenden Zwischenzustände angeregte Elektronenzustände sind.

In der Theorie des einen von uns[3]) wiederum wird zunächst nur die Gesamtintensität der zu einem Oszillationssprung gehörigen Linien berechnet; doch lassen sich die dort gegebenen Methoden leicht auch zur Berechnung der Intensitätsverteilung in den Rotations- und Rotationsschwingungsbanden benutzen, was in der vorliegenden Arbeit geschehen soll.

Wir gehen davon aus, daß die Intensität des Ramaneffektes dadurch erhalten werden kann, daß man die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit eines Moleküls mit festgehaltenen Kernen von der Lage der Kerne betrachtet. In I. und II. wird gezeigt, daß die beim Übergang $r \to r'$ gestreute Intensität ($r$ und $r'$ sind Kernquantenzahlen) bestimmt ist durch das Matrixelement $(\alpha)^r_{r'}$ des Polarisierbarkeitstensors $\alpha$. Der Einfluß der angeregten Elektronenzustände ist bereits in der Polarisierbarkeit enthalten. Für linearpolarisierte Einstrahlung der Frequenz $\nu$ z. B. ist die Intensität

$$\left.\begin{aligned} I_{\parallel} &= \frac{64\pi^4}{3c^3}(\nu+\nu^r_{r'})^4 \,|\,(\alpha_{xx})^r_{r'}\,|^2\,\mathfrak{E}^2 N_r, \\ I_{\perp} &= \frac{64\pi^4}{3c^3}(\nu+\nu^r_{r'})^4 \,|\,(\alpha_{xy})^r_{r'}\,|^2\,\mathfrak{E}^2 N_r, \\ \nu^r_{r'} &= \frac{E_r - E_{r'}}{h}, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

$N_r$ Molekülzahl im Zustand $r$.

Die Größe $(\alpha)^r_{r'}$ ist ebenso wie die Polarisierbarkeit selbst ein symmetrischer Tensor. Einige allgemeine Züge des Rotationsspektrums lassen

[1]) J. Cabannes u. Y. Rocard, Journ. de phys. **10**, 52, 1929; vgl. hierzu auch S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **6**, 331, 1931. Die Bemerkungen der letzteren Arbeit über mehratomige Moleküle sind unrichtig.

[2]) M. Muskat, Phys. Rev. **35**, 1262, 1930.

[3]) G. Placzek, ZS. f. Phys. **70**, 84, 1931, im folgenden als I. zitiert; Leipziger Vorträge 1931, S. 71, im folgenden als II. zitiert.

sich nun bereits klassisch verstehen, indem man an Stelle des Matrixelements $(\alpha)^{r'}_{r}$ bloß den diesem klassisch entsprechenden, zur Frequenz $\nu^{r'}_{r}$ gehörenden Koeffizienten in der Fourierzerlegung von $\alpha$ betrachtet. Um diese Fourierzerlegung, die für die Rotation zweiatomiger Moleküle bereits von Cabannes und Rocard gegeben wurde, nunmehr allgemeiner durchzuführen, drücken wir die Polarisierbarkeitskomponenten $\alpha_{ik}$ in einem raumfesten Koordinatensystem aus durch die Komponenten $\alpha_{i'k'}$, die im Molekül festgelegt seien[1]).

$$\alpha_{ik} = \sum_{i'k'} \alpha_{i'k'} \cos i'i \cos k'k. \tag{2}$$

$\alpha_{i'k'}$ ist unabhängig vom Rotationszustand und Orientierung des Moleküls. Rotiert das Molekül, so sind die Richtungskosinus Funktionen der Zeit, und in der Fourierzerlegung von $\alpha_{ik}$ treten die Rotationsfrequenzen auf. Für den symmetrischen Kreisel wird die Zerlegung besonders einfach, drückt man hier die Richtungskosinus durch die Eulerschen Winkel $\vartheta, \varphi, \chi$ aus, so wird $\vartheta$ zeitunabhängig, während $\varphi$ und $\chi$ lineare Funktionen der Zeit sind:

$$\varphi = \nu_\varphi t, \quad \chi = \nu_\chi t.$$

Die Richtungskosinus hängen nun linear von den Kreisfunktionen der Winkel $\varphi$ und $\chi$ ab, so daß in (2) die Frequenzen $n_1 \nu_\varphi + n_2 \nu_\chi$ mit $|n_1| \leqq 2$, $|n_2| \leqq 2$ auftreten und somit das Rotationsspektrum aus 25 Zweigen $\nu + n_1 \nu_\varphi + n_2 \nu_\chi$ besteht.

Ist der Polarisierbarkeitstensor ein Rotationsellipsoid, dessen Achse mit der Figurenachse zusammenfällt, so wird er unabhängig von dem Azimut um die Figurenachse $\chi$; in der Fourierzerlegung der Polarisierbarkeit (und daher im Streuspektrum) tritt somit die Umdrehungsfrequenz um diese Achse nicht mehr auf und das Rotationsspektrum besteht nunmehr aus den fünf Zweigen $\nu$, $\nu \pm \nu_\varphi$, $\nu \pm 2\,\nu_\varphi$.

Ist der Drehimpuls um die Figurenachse 0 (wie z. B. bei zweiatomigen und linearen Molekülen im $\Sigma$-Zustand), so steht der gesamte Drehimpuls senkrecht auf der Figurenachse, und das Polarisierbarkeitsellipsoid nimmt nach einer halben Rotationsfrequenz wieder die gleiche Lage ein; daher kann in der Fourierzerlegung von $\alpha$ die einfache Frequenz nicht vorkommen, und im Rotationsspektrum erscheinen nur die Zweige $\nu$ und $\nu \pm 2\,\nu_\varphi$.

---

[1]) Gestrichene Koordinaten beziehen sich im folgenden stets auf ein *körperfestes*, ungestrichene auf ein *raumfestes* Koordinatensystem. Es werden außerdem auch gestrichene Quantenzahlen eingeführt, die den Endzustand bezeichnen. Eine Verwechslung ist wohl nicht zu befürchten.

Ist schließlich die Polarisierbarkeit isotrop, so hängt sie überhaupt nicht von der Orientierung ab, also gibt es kein Rotationsspektrum und es bleibt nur der unverschobene Zweig $\nu$ übrig.

Zur Diskussion des Rotationsschwingungsspektrums auf der gleichen klassischen Grundlage ist bloß für die Polarisierbarkeit $\alpha_{i'k'}$ die zur Schwingungsfrequenz gehörige Fourierkomponente $\beta_{i'k'}$ zu setzen. Nur für totalsymmetrische Schwingungen (d. h. Schwingungen, bei denen die ganze Molekülsymmetrie erhalten bleibt) ist daher die Rotationsstruktur die gleiche wie bei der unverschobenen Linie, für alle anderen ist die Symmetrie von $\beta_{i'k'}$ herabgesetzt; somit können Ramanlinien isotroper Moleküle Rotationsstruktur zeigen, ebenso wie im Rotationsschwingungsspektrum auch bei linearen Molekülen die einfache Frequenz $\nu_{ij}$ und bei axialsymmetrischen die einfache bzw. doppelte Umdrehungsfrequenz um die Figurenachse zu erwarten ist. Durch ähnliche Überlegungen lassen sich, wie schon in II. gezeigt ist, auch die Polarisationsverhältnisse der Rotationslinien verstehen.

Gehen wir nunmehr wieder zur quantentheoretischen Beschreibung über, so haben wir das Matrixelement von (2) zu bilden. Die Matrixelemente der körperfesten Komponenten enthalten nach dem Vorhergehenden nur die Schwingungsquantenzahlen $V$, die Elemente der Richtungskosinus wiederum nur die Rotationsquantenzahlen $J$, $n$, $M$. Somit lautet (2) in Matrizenform

$$(\alpha_{ik})^{V;\,J,\,n,\,M}_{V';\,J',\,n',\,M'} = \sum_{i'k'} (\alpha_{i'k'})^{V}_{V'} (\cos i'i \cos k'k)^{J,\,n,\,M}_{J',\,n',\,M'}. \tag{3}$$

$V$ steht für sämtliche Schwingungsquantenzahlen, $J$ ist der gesamte Drehimpuls, $M$ die magnetische Quantenzahl und $n$ steht für die Quantenzahl, die mit den beiden letzteren den Rotationszustand eindeutig festlegt (das ist im Falle des symmetrischen Kreisels die Drehimpulskomponente um die Figurenachse, im Falle des asymmetrischen Kreisels hat $n$ keine anschauliche Bedeutung).

Für die Streuintensität ist, wie bereits angeführt, das Absolutquadrat von $(\alpha_{ik})^{V;\,J,\,n,\,M}_{V';\,J',\,n',\,M'}$ maßgebend; dieses ist noch über alle entarteten Anfangs- und Endzustände zu summieren, insbesondere — bei Abwesenheit äußerer Felder — über die magnetischen Quantenzahlen $M$, $M'$. Die Frage nach der Rotationsstruktur der Rayleigh- und Ramanlinien führt also zur Berechnung der Größe

$$\sum_{M}\sum_{M'} \left|(\alpha_{ik})^{V;\,J,\,n,\,M}_{V';\,J',\,n',\,M'}\right|^2 = \sum_{M}\sum_{M'} \left|\sum_{i'k'} (\alpha_{i'k'})^{V}_{V'} (\cos i'i \cos k'k)^{J,\,n,\,M}_{J',\,n',\,M'}\right|^2. \tag{4}$$

Im folgenden soll (4) für den symmetrischen Kreisel, Kugelkreisel und Rotator vollständig ausgerechnet, für den asymmetrischen Kreisel sollen die

Auswahlregeln im Rotations- und Rotationsschwingungsspektrum aufgefunden werden.

Die direkte Durchführung der Rechnung böte zwar keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, würde sich jedoch etwas langatmig gestalten. Wir wollen daher im folgenden soviel als möglich von Überlegungen allgemeiner Natur Gebrauch machen, wodurch — wie sich zeigen wird — eine beträchtliche Vereinfachung der Rechnung ermöglicht wird.

Im folgenden Paragraphen werden zunächst einige Hilfssätze zusammengestellt, sowie die für die Rechnung geeigneten Koordinaten eingeführt. In § 3 werden jene Ergebnisse abgeleitet, die für sämtliche Sonderfälle Gültigkeit haben. Es folgt in § 4 und 5 die Behandlung des symmetrischen Kreisels, Kugelkreisels und Rotators; hierauf in § 6 und 7 die Diskussion der für die wichtigsten Molekültypen zu erwartenden Struktur der Rotations- und Rotationsschwingungsbanden und der Vergleich mit den vorhandenen experimentellen Daten. § 8 behandelt den asymmetrischen Kreisel. Schließlich werden die Gültigkeitsgrenzen der Ergebnisse besprochen (§ 9).

## *§ 2. Hilfssätze; Bezeichnungen.*

*1. Summation über magnetische Niveaus.* Zunächst bedenken wir, daß das Resultat von (4) keine räumlich feste Richtung auszeichnen kann und somit nicht abhängen darf von der Lage des Magnetfeldes, in bezug auf welches die Richtungsquantelung vollzogen gedacht wird (sogenanntes principle of spectroscopic stability). Das Ergebnis bleibt daher auch unverändert, wenn wir dieses Feld *sämtliche* räumliche Lagen durchlaufen lassen und über diese mitteln. Mittelung und Summation sind vertauschbar; führt man nun zunächst *eine* der beiden Summationen, z. B. die über $M'$, aus und mittelt hierauf, so ist das Ergebnis bereits unabhängig von dem zweiten Summationsindex (d. h. in diesem Falle von $M$). Man kann somit in (4) eine der beiden Summationen durch Mittelung über sämtliche Lagen des gedachten Magnetfeldes und Multiplikation mit dem Grad der räumlichen Entartung ersetzen.

Zum Beweise betrachten wir das Matrixelement $f^{S,M}_{S',M'}$ einer beliebigen Größe $f$. ($M$ ist die magnetische Quantenzahl, $S$ steht für sämtliche übrigen Quantenzahlen.) Wir führen nun ein neues Koordinatensystem ein, das gegenüber dem ursprünglichen in beliebiger Weise $\tau$ orientiert ist. Damit verändern wir die Richtung des Feldes, zu dem der Drehimpuls eingequantelt gedacht ist, und außerdem das Azimut um diese Richtung.

Zwischen dem Matrixelement in dem neuen und alten Koordinatensystem besteht die Beziehung

$$f^{S,\,M}_{S',\,\bar{M}'}(\tau) = \sum_{M} \sum_{M'} u_{\bar{M}\,M}(\tau)\, u^{*}_{\bar{M}'\,M'}(\tau)\, f^{S,\,M}_{S',\,M'}. \tag{5}$$

$\bar{M}$ bezeichnet die magnetische Quantenzahl in dem neuen Koordinatensystem; die Größen $u$ sind die Koeffizienten in der Transformation von richtungsentarteten Eigenfunktionen bei Änderung des Koordinatensystems.

$$\psi_{S,\,\bar{M}}(\tau) = \sum_{M} u_{\bar{M}\,M}(\tau)\, \psi_{S,\,M}.$$

Sie sind abhängig von der relativen Orientierung $\tau$ der beiden Koordinatensysteme und erfüllen außer der bekannten Orthogonalitätsrelation

$$\sum_{\bar{M}} u_{\bar{M}\,M} u^{*}_{\bar{M}\,M'} = \delta^{M}_{M'} \tag{6a}$$

noch die Relation[1])

$$\overline{u_{\bar{M}\,M} u^{*}_{\bar{M}\,M'}}^{(\tau)} = \frac{1}{2J+1}\,\delta^{M}_{M'}. \tag{6b}$$

(Der Querstrich bedeutet Mittelung über sämtliche Lagen des zweiten Koordinatensystems.)

Wegen (6a) gilt nun

$$\sum_{\bar{M}'} |f^{S,\,\bar{M}}_{S',\,\bar{M}'}(\tau)|^2 = \sum_{\bar{M}'} \sum_{M} \sum_{M'} \sum_{L} \sum_{L'} u_{\bar{M}\,M} u^{*}_{M'\,M'} u^{*}_{\bar{M}\,L} u_{\bar{M}'\,L'} f^{S,\,M}_{S',\,M'} f^{S,\,L^{*}}_{S',\,L'}$$

$$= \sum_{M} \sum_{M'} \sum_{L} u_{\bar{M}\,M} u^{*}_{\bar{M}\,L} f^{S,\,M}_{S',\,M'} f^{S,\,L^{*}}_{S',\,M'}.$$

Mittelung über $\tau$ ergibt nach (6b):

$$(2J+1) \sum_{\bar{M}'} \overline{|f^{S,\,\bar{M}}_{S',\,\bar{M}'}(\tau)|^2}^{(\tau)} = \sum_{M} \sum_{M'} |f^{S,}_{S',\,M'}|^2. \tag{7}$$

(7) zeigt die behauptete Äquivalenz von Summation und Mittelung[2]).

---

[1]) Vgl. z. B. E. Wigner, Gruppentheorie, S. 110, Formel (11).

[2]) Anstatt der Mittelung über sämtliche Orientierungen könnten wir uns auch, wie eingangs behauptet, darauf beschränken, bloß über alle Richtungen des Feldes zu mitteln, da die Größe $|f^{S,\,\bar{M}}_{S',\,\bar{M}'}|^2$ vom Azimut unabhängig ist (die Eigenfunktion multipliziert sich bei Drehung um die Feldrichtung mit dem Faktor $e^{i\bar{M}\varphi}$, das Matrixelement folglich mit $e^{i(\bar{M}-\bar{M}')\varphi}$ und sein Betrag wird unabhängig von $\varphi$). Es ist aber häufig rechnerisch etwas bequemer, die Mittelung über alle Orientierungen $\tau$ auszuführen, was wir im folgenden stets tun wollen.

Setzen wir nunmehr für $f$ die Polarisierbarkeitskomponente $\alpha_{ik}$, so erhalten wir

$$\sum_M \sum_{M'} \left|(\alpha_{ik})^{S,M}_{S',M'}\right|^2 = (2J+1)\sum_{\overline{M}'} \overline{\left|(\alpha_{ik})^{S,0}_{S',\overline{M}'}\right|^2}^{(\tau)} = (2J'+1)\sum_{\overline{M}} \overline{\left|(\alpha_{ik})^{S,\overline{M}}_{S',0}\right|^2}^{(\tau)}, \quad (8)$$

wobei noch für den Index $\overline{M}$ bzw. $\overline{M}'$, über den nicht summiert wird, und von dessen Wert die Summe unabhängig ist, der für die spätere Rechnung bequemste Wert 0 gewählt ist.

*2. Zerlegung der Streustrahlung in Spur- und Anisotropiestreuung.* Wir wollen zeigen, daß die Streuintensität in zwei Teile zerlegt werden kann; nämlich in einen, der von der Spur (Diagonalsumme) der Polarisierbarkeit bzw. ihrer Matrixelemente herrührt, und einen zweiten, der hiervon unabhängig ist. Der erstere Teil trägt nur zur unverschobenen Linie und zu den $Q$-Zweigen der Schwingungsbanden bei.

Zum Beweis zerlegen wir die Polarisierbarkeit in einen kugelsymmetrischen und einen spurfreien Teil[1])

$$\alpha_{ik} = a\,\delta^i_k + \alpha^{(1)}_{ik}. \quad (9)$$

Wir bilden die Streuintensität der Linie $S \to S'$:

$$\sum_M \sum_{M'} \left|(\alpha_{ik})^{S,M}_{S',M'}\right|^2$$

$$= (2J+1)\left\{\delta^i_k \sum_{\overline{M}'} \overline{\left|a^{S,0}_{S',\overline{M}'}\right|^2}^{(\tau)} + \sum_{\overline{M}'} \overline{\left|(\alpha^{(1)}_{ik})^{S,0}_{S',\overline{M}'}\right|^2}^{(\tau)} + 2\delta^i_k \sum_{\overline{M}'} \overline{\left|a^{S,0}_{S',\overline{M}'}(\alpha_{ik})^{S',\overline{M}'}_{S,0}\right|}^{(\tau)}\right\}, \quad (10)$$

wobei die Summation über $\overline{M}$ nach (8) durch Mittelung über die Orientierungen ersetzt ist.

Die Intensität setzt sich nach (10) aus drei Teilen zusammen, von denen der erste nur von der Spur abhängt, während der zweite von ihr unabhängig ist. Der dritte, gemischte Teil verschwindet nun bei der räumlichen Mittelung. Es ist nämlich $a$ und somit auch sein Matrixelement kugelsymmetrisch und daher unabhängig von der räumlichen Orientierung; es gilt folglich

$$\overline{\left|a^{S,0}_{S',\overline{M}'}(\alpha^{(1)}_{ii})^{S',\overline{M}'}_{S,0}\right|}^{(\tau)} = \left|a^{S,0}_{S',\overline{M}'}\right| \left|\overline{\left(\alpha^{(1)}_{ii}\right)^{S',\overline{M}'}_{S,0}}^{(\tau)}\right| = 0, \quad (11)$$

da der Mittelwert der Komponente eines spurfreien Tensors verschwindet. Die Streustrahlung zerfällt daher für einen jeden Übergang in zwei additive Teile, die wir als Spurstreuung und Anisotropiestreuung bezeichnen. Da $a$

[1]) Ob man die Zerlegung des Tensors oder seiner Matrixelemente vornimmt, ist gleichgültig, da die Matrixelemente der Spur eines Tensors gleich sind den Spuren der Matrixelemente.

von der Orientierung des Moleküls unabhängig ist, muß $a^{S}_{S',M'}$ bei allen Übergängen, die mit Änderung irgendeiner Rotationsquantenzahl verknüpft sind, verschwinden. Es gibt daher nur Spurstreuung für die $Q$-Zweige der Rayleigh- und Ramanbanden.

*3. Zirkulare Koordinaten.* Für die folgenden Rechnungen erweist es sich als zweckmäßig, die Koordinaten $z$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy)$ einzuführen, die wir, wenn sie als Indizes auftreten, der Reihe nach mit 0, 1, $-1$ bezeichnen.

Die Richtungskosinus $D_{\lambda'\lambda}$ in diesen Koordinaten hängen mit den kartesischen Richtungskosinus $D_{i'i}$ folgendermaßen zusammen:

$$\left.\begin{aligned} D_{00} &= D_{zz}, \\ D_{01} = D^{*}_{0-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{zx}+iD_{zy}), \\ D_{10} = D^{*}_{-10} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{xz}+iD_{yz}), \\ D_{1-1} = D^{*}_{-11} &= \tfrac{1}{2}[(D_{xx}+D_{yy})+i(D_{yx}-D_{xy})], \\ D_{11} = D^{*}_{-1-1} &= \tfrac{1}{2}[(D_{xx}-D_{yy})+i(D_{yx}+D_{xy})]. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die Größen $D_{\lambda'\lambda}$ gehorchen den Orthogonalitätsrelationen

$$\left.\begin{aligned} \sum_{\lambda} D_{\lambda'\lambda} D_{\mu'-\lambda} &= \delta^{\lambda'}_{-\mu'}, \\ \sum_{\lambda'} D_{\lambda'\lambda} D_{-\lambda'\mu} &= \delta^{\lambda}_{-\mu}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Für Vektorkomponenten gilt

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{M}_0 &= \mathfrak{M}_z, \\ \mathfrak{M}_1 = \mathfrak{M}^{*}_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathfrak{M}_x+i\mathfrak{M}_y), \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

für Komponenten eines symmetrischen Tensors

$$\left.\begin{aligned} c_{00} &= c_{zz}, \\ c_{01} = c^{*}_{0-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[(c_{zx}+ic_{zy}), \\ c_{11} = c^{*}_{-1-1} &= \tfrac{1}{2}[(c_{xx}-c_{yy})+2ic_{yx}], \\ c_{1-1} &= \tfrac{1}{2}(c_{xx}+c_{yy}). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die anschauliche Bedeutung der so zusammengefaßten Tensorkomponenten ist die folgende: Bei in der $z$-Richtung linear polarisierter Einstrahlung gibt $\alpha_{00}$ den Zusammenhang zwischen eingestrahltem elektrischen Vektor und dem Moment in der $z$-Richtung, ebenso $\alpha_{0-1}$, $\alpha_{01}$ zwischen ein-

gestrahltem elektrischen Vektor und der rechts bzw. links zirkularen Komponente des induzierten Moments senkrecht dazu. Entsprechendes gilt für die übrigen Tensorkomponenten und zirkularpolarisierte Einstrahlung.

Es gilt in den neuen Koordinaten die Beziehung

$$\mathfrak{M}_\lambda = \sum_\mu \alpha_{\lambda\mu}\, \mathfrak{E}_{-\mu}, \tag{16}$$

die Transformationsformeln für Vektoren bzw. Tensoren lauten:

$$\mathfrak{M}_\lambda = \sum_{\lambda'} \mathfrak{M}_{\lambda'} D_{-\lambda'\lambda}, \tag{17a}$$

$$c_{\lambda\mu} = \sum_{\lambda'} \sum_{\mu'} c_{\lambda'\mu'} D_{-\lambda'\lambda} D_{-\mu'\mu}; \tag{17b}$$

die Spur und die Anisotropie des Tensors heißen:

$$A = c_{xx} + c_{yy} + c_{zz} = c_{00} + c_{1-1} + c_{-11} = \sum_i c_{ii} = \sum_\lambda c_{\lambda-\lambda}, \tag{18a}$$

$$\gamma^2 = \tfrac{1}{2}(3G - |A|^2), \tag{18b}$$

wobei $G = \sum_\lambda \sum_\mu |c_{\lambda\mu}|^2$ ist.

*§ 3. Allgemeingültige Aussagen über die Rotationsstruktur.*

*1. Auswahlregeln.* Zu ihrer Ableitung bemerken wir, daß die Abhängigkeit der raumfesten Komponente $\mathfrak{M}_\lambda$ des molekülfesten Vektors $\mathfrak{M}$ von dem Azimut $\varphi$ um die (raumfeste) $z$-Richtung durch den Faktor $e^{i\lambda\varphi}$, ebenso die Abhängigkeit der Tensorkomponente $\alpha_{\lambda\mu}$ durch den Faktor $e^{i(\lambda+\mu)\varphi}$ gegeben ist. Die Eigenfunktion $\psi_{SM}$ hängt von $\varphi$ in der Form $e^{iM\varphi}$ ab.

Die Matrixelemente

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{M}_\lambda)^{S,M}_{S',M'} &= \int \psi_{SM}\, \mathfrak{M}_\lambda\, \psi^*_{S',M'}\, d\tau,\\ (\alpha_{\lambda\mu})^{S,M}_{S',M'} &= \int \psi_{SM}\, \alpha_{\lambda\mu}\, \psi^*_{S',M'}\, d\tau\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

enthalten daher im Integranden die Winkelabhängigkeit $e^{i(M-M'+\lambda)\varphi}$ bzw. $e^{i(M-M'+\lambda+\mu)\varphi}$, sind somit nur von 0 verschieden, wenn der Exponent verschwindet. Es gelten daher die Auswahlregeln:

$$M' - M = \lambda \tag{20a}$$

für Vektorkomponenten (Ultrarot);

$$M' - M = \lambda + \mu \tag{20b}$$

für Tensorkomponenten (Ramaneffekt). Eine jede Tensorkomponente $\alpha_{\lambda\mu}$ ist somit nur für einen einzigen Sprung in $M$ von 0 verschieden. Da $|\lambda+\mu| \leqq 2$, gilt

$$\Delta M = 0,\ \pm 1,\ \pm 2.$$

Die Auswahlregeln für $J$ folgen unmittelbar aus (3). Da die Richtungskosinus Vektoreigenschaft haben, gilt für ihre Matrixelemente die Vektoren-

auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$; für ihr Produkt und somit nach (3) für den Ramaneffekt die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$.

Weist das streuende System besondere Symmetrieeigenschaften auf, so kann sich diese Auswahlregel noch etwas verschärfen (vgl. § 5).

Die Quantenzahl $n$ hat für die verschiedenen Sonderfälle verschiedene Bedeutung und gehorcht im allgemeinen Fall für die Anisotropiestreuung keinen Auswahlregeln. Die Auswahlregeln für die speziellen Fälle werden in § 4, 5 und 8 abgeleitet.

Für die Spurstreuung gilt, wie schon in § 2 betont:

$$\Delta J = 0, \quad \Delta M = 0, \quad \Delta n = 0.$$

*2. Polarisationsverhältnisse.* Zur Bestimmung der Polarisationsverhältnisse ist die Summation über die magnetischen Niveaus auszuführen. Dies führt nach (7) und (8) auf eine räumliche Mittelung. Bei Ausführung derselben ist zu beachten, daß bei der Koordinatentransformation, die bei Ableitung von (7) benutzt wurde, die Größe $f$ (im vorliegenden Falle die Tensorkomponente $\alpha_{\lambda\mu}$) nicht mittransformiert wird, $\alpha_{\lambda\mu}$ somit auf beiden Seiten von (8) im gleichen (festen) Koordinatensystem zu nehmen ist. Die Tensorkomponenten im Koordinatensystem, über dessen Lage gemittelt wird, bezeichnen wir mit[1]) $\alpha_{\bar\lambda\bar\mu}$. Man erhält also

$$\left.\begin{aligned}\sum_M \sum_{M'} \left|(\alpha_{\lambda\mu})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2 &= (2J+1)\sum_{\bar M'} \overline{\left|(\alpha_{\lambda\mu})^{S,\,0}_{S',\,\bar M'}\right|^2}^{(7)} \\ &= (2J+1)\sum_{\bar M'} \overline{\left|\sum_{\bar\lambda\,\bar\mu}(\alpha_{\bar\lambda\,\bar\mu})^{S,\,0}_{S',\,M'}\, D_{-\bar\lambda\lambda} D_{-\bar\mu\mu}\,\delta^{\bar M'}_{\bar\lambda+\bar\mu}\right|^2}^{(7)}\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die Größe $(\alpha_{\bar\lambda\bar\mu})^{S,\,0}_{S',\,\bar M'}$ ist von der variablen Orientierung $\tau$ unabhängig, und in (21) ist nun nur mehr über Produkte der Richtungskosinus zu mitteln. Das Ergebnis der Mittelung ist das folgende:

$$\left.\begin{aligned}\sum_M \left|(\alpha_{00})^{S,\,M}_{S',\,M}\right|^2 &= \tfrac{1}{5}[G^{(0)}]^S_{S'} + \tfrac{2}{15}[G^{(1)}]^S_{S'}, \\ \sum_M \left|(\alpha_{1-1})^{S,\,M}_{S',\,M}\right|^2 &= \tfrac{1}{5}[G^{(0)}]^S_{S'} + \tfrac{1}{30}[G^{(1)}]^S_{S'}, \\ \sum_M \left|(\alpha_{01})^{S,\,M}_{S',\,M+1}\right|^2 &= \sum_M \left|(\alpha_{0-1})^{S,\,M}_{S',\,M-1}\right|^2 = \tfrac{1}{10}[G^{(1)}]^S_{S'}, \\ \sum_M \left|(\alpha_{11})^{S,\,M}_{S',\,M+2}\right|^2 &= \sum_M \left|(\alpha_{-1-1})^{S,\,M}_{S',\,M-2}\right|^2 = \tfrac{1}{5}[G^{(1)}]^S_{S'}.\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

[1]) Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl selbstverständlich nur gelten, wenn die Achse des Koordinatensystems, in den die Tensorkomponenten geschrieben sind, mit der Achse der Richtungsquantelung übereinstimmt, d. h. wohl für $(\alpha_{\lambda\mu})^{S,\,M}_{S',\,M'}$ und $(\alpha_{\bar\lambda\bar\mu})^{S,\,\bar M}_{S',\,\bar M'}$, aber nicht für $(\alpha_{\lambda\mu})^{S,\,\bar M}_{S',\,\bar M'}$.

Dabei ist

$$[G^{(0)}]^S_{S'} = 3\,(2J+1)\,\left|a^{S;\,0}_{S',\,0}\right|^2, \tag{22a}$$

$$[G^{(1)}]^S_{S'} = (2J+1)\sum_{\lambda\,\mu}\left|(\alpha^{(1)}_{\lambda\,\mu})^{S';\,0}_{S',\,\lambda+\mu}\right|^2 \tag{22b}$$

wobei die Größen $a^{S;\,0}_{S',\,0}$ und $(\alpha^{(1)}_{\lambda\,\mu})^{S;\,0}_{S',\,\lambda+\mu}$ dieselben sind, die auch in der Zerlegung (9) auftraten. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, stellt $[G^{(0)}]^S_{S'}$ bzw. $[G^{(1)}]^S_{S'}$ bis auf einen Proportionalitätsfaktor die Gesamtintensität der mit dem Übergang $S \to S'$ verknüpften Spurstreuung bzw. Anisotropiestreuung bei allseitiger Einstrahlung dar. Durch diese beiden Größen ist nach (22) die Streuintensität des Übergangs $S \to S'$ für beliebige Zusammensetzung des eingestrahlten Lichtes und jede Beobachtungsrichtung festgelegt.

Aus (22) folgen die bereits in II. abgeleiteten und diskutierten Ausdrücke für die Polarisation der Streulinien. Wir geben sie der Übersichtlichkeit wegen hier nochmals an. Der Depolarisationsgrad für lineare Einstrahlung wird

$$\varrho = \frac{\sum_M \left|(\alpha_{10})^{S;\,M}_{S',\,M+1}\right|^2}{\sum_M \left|(\alpha_{00})^{S;\,M}_{S',\,M}\right|^2} = \frac{3\,[G^{(1)}]^S_{S'}}{10\,[G^{(0)}]^S_{S'} + 4\,[G^{(1)}]^S_{S'}}, \tag{23a}$$

für zirkulare Einstrahlung

$$\varrho_z = \frac{\sum_M \left|(\alpha_{01})^{S;\,M}_{S',\,M+1}\right|^2}{\frac{1}{2}\sum_M \left\{\left|(\alpha_{11})^{S;\,M}_{S',\,M+2}\right|^2 + \left|(\alpha_{-11})^{S;\,M}_{S',\,M}\right|^2\right\}} = \frac{6\,[G^{(1)}]^S_{S'}}{10\,[G^{(0)}]^S_{S'} + 7\,[G^{(1)}]^S_{S'}}, \tag{23b}$$

(23b) gilt auch für natürliche Einstrahlung; der Umkehrkoeffizient bei zirkularer Einstrahlung (Verhältnis von „verkehrt" zu „richtig" zirkularpolarisierter Intensität)

$$P = \frac{\sum_M \left|(\alpha_{11})^{S;\,M}_{S',\,M+2}\right|^2}{\sum_M \left|(\alpha_{11})^{S;\,M}_{S',\,M}\right|^2} = \frac{6\,[G^{(1)}]^S_{S'}}{10\,[G^{(0)}]^S_{S'} + [G^{(1)}]^S_{S'}}. \tag{23c}$$

Zwischen diesen drei Größen bestehen die Beziehungen

$$\varrho_z = \frac{2\,\varrho}{1+\varrho}, \tag{24a}$$

$$P = \frac{2\,\varrho}{1-\varrho}. \tag{24b}$$

Verschwindet die Spurstreuung, was nach den Auswahlregeln für sämtliche Rotations- und Rotationsschwingungslinien der Fall ist, so wird

$$\varrho = \tfrac{3}{4}, \quad \varrho_z = \tfrac{6}{7}, \quad P = 6. \tag{25}$$

*3. Summenregeln.* Wir betrachten die bei allseitiger Einstrahlung mit dem Übergang $S \to S'$ verknüpfte gesamte Streuintensität

$$\sum_{\lambda\,\mu}\sum_{M}\sum_{M'}\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2 = (2J+1)\sum_{\overline{M}'}\sum_{\lambda\,\mu}\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,\overline{M}'}_{S',\,\overline{M}'}\right|^2. \tag{26}$$

Die Größe $\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,\overline{M}}_{S',\,\overline{M}'}\right|$ ist eine Funktion der relativen Orientierung $\tau$ des gedrehten Koordinatensystems gegen das ursprüngliche. Sie hängt aber nicht von allen drei Eulerschen Winkeln ab, die $\tau$ festlegen, sondern nur von $\vartheta$, d. h. von dem Winkel, den die Achsen der beiden Koordinatensysteme einschließen. Man erhält also, wenn man die beiden Koordinatensysteme vertauscht[1]):

$$\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,\overline{M}}_{S',\,M'}\right| = \left|(\alpha_{\overline{\lambda}\,\overline{\mu}})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|. \tag{27}$$

die Größen $(\alpha_{\overline{\lambda},\,\overline{\mu}})^{S,\,M}_{S',\,M'}$ transformieren sich bei Änderung der Orientierung $\tau$ wie Tensorkomponenten; folglich ist $\sum_{\overline{\lambda}\,\overline{\mu}}\left|(\alpha_{\overline{\lambda},\,\overline{\mu}})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2$ und somit nach (27) auch $\sum_{\lambda\,\mu}\left|(\alpha_{\lambda,\,\mu})^{S,\,M}_{S',\,\overline{M}'}\right|^2$ eine Invariante und daher von $\tau$ unabhängig. Somit wird:

$$\sum_{\lambda\,\mu}\sum_{M}\sum_{M'}\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2 = (2J+1)\sum_{M'}\sum_{\overline{\lambda}\,\overline{\mu}}\left|(\alpha_{\overline{\lambda}\,\overline{\mu}})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2$$

$$= (2J+1)\sum_{M'}\sum_{\lambda\,\mu}\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2 = (2J+1)\sum_{\lambda\,\mu}\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,M}_{S',\,M+\lambda+\mu}\right|^2 \tag{28a}$$

und ebenso

$$\sum_{\lambda\,\mu}\sum_{M}\sum_{M'}\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2 = (2J'+1)\sum_{M}\sum_{\lambda\,\mu}\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2$$

$$= (2J'+1)\sum_{\lambda\,\mu}\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,M'-(\lambda+\mu)}_{S',\,M'}\right|^2. \tag{28b}$$

(28a) besagt, daß die Summe der Wahrscheinlichkeiten der Ramanübergänge bei allseitiger Einstrahlung vom magnetischen Niveau $M$ des Anfangszustandes nach sämtlichen magnetischen Zuständen des Endzustandes von $M$ unabhängig ist. Ebenso ist nach (28b) die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten von sämtlichen Anfangszuständen $M$ nach einem Endzustand $M'$ unabhängig von $M'$. Die für die spontane Emission zuerst von Ornstein-Burger-Dorgelo ausgesprochene Summenregel ist somit auch für die Streustrahlung bei allseitiger Einstrahlung gültig.

Nach § 2, Satz 2 kann man die Streuung in Spurstreuung und Anisotropiestreuung zerlegen. Man erhält, indem man in (28a) für $M$ den Wert 0 setzt,

$$\sum_{\lambda\,\mu}\sum_{M}\sum_{M'}\left|(\alpha_{\lambda\,\mu})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2 = (2J+1)\sum_{\lambda\,\mu}\left|(\alpha^{(1)}_{\lambda\,\mu})^{S,\,M}_{S',\,M'}\right|^2$$

$$+\,3\,(2J+1)\left|a^{S,\,0}_{S',\,0}\right|^2 = [G^{(1)}]^S_{S'} + [G^{(0)}]^S_{S'}. \tag{29}$$

[1]) (27) gilt dann, wenn die *Zahlenwerte* $\lambda$ und $\overline{\lambda}$, $\mu$ und $\overline{\mu}$, $M$ und $\overline{M}$ und $M'$ und $\overline{M}'$ übereinstimmen.

$[G^{(0)}]^S_{S'}$ und $[G^{(1)}]^S_{S'}$ sind somit, wie oben behauptet wurde, der Gesamtintensität der Spurstreuung bzw. der Anisotropiestreuung proportional.

Wir fragen des weiteren nun nach der Summe von den bei den Übergängen von einem bestimmten Rotationsniveau $J$, $n$ des Schwingungszustandes $V$ nach sämtlichen Rotationsniveaus $J'$, $n'$ des Zustandes $V'$ gestreuten Intensitäten. Nach (28a) und (3) ist:

$$\sum_{\lambda\mu}\sum_{J'n'}\sum_{MM'}\left|(\alpha_{\lambda\mu})^{V;\,J;\,n,\,M}_{V';\,J',\,n',\,M'}\right|^2 = (2J+1)\sum_{\lambda\mu}\sum_{J'n'}\sum_{M'}\left|(\alpha_{\lambda\mu})^{V;\,J;\,n,\,M}_{V';\,J',\,n',\,M'}\right|^2$$

$$= (2J+1)\sum_{\lambda\mu}\sum_{J'n'}\sum_{M'}\Big|\sum_{\lambda'\mu'}(\alpha_{\lambda'\mu'})^{V}_{V'}(D_{-\lambda'\lambda}D_{-\mu'\mu})^{J;\,n,\,M}_{J';\,n',\,M'}\Big|^2$$

$$= (2J+1)\sum_{\lambda\mu}\sum_{\lambda'n'}\sum_{\varrho'\omega'}(\alpha_{\lambda'\mu'})^{V}_{V'}(\alpha_{-\varrho'-\omega'})^{V'}_{V}$$

$$\Big[\sum_{J'n'M'}(D_{-\lambda'\lambda}D_{-\mu'\mu})^{J;\,n,\,M}_{J';\,n',\,M'}(D_{\varrho'-\lambda}D_{\omega'-\mu})^{J';\,n';\,M'}_{J;\,n,\,M}\Big].$$

wobei noch

$$(\alpha_{\lambda'\mu'})^{V\bullet}_{V'} = (\alpha_{-\lambda'-\mu'})^{V'}_{V} \quad\text{und}\quad (D_{-\varrho'\lambda})^{J;\,n,\,M\bullet}_{J';\,n',\,M'} = (D_{\varrho'-\lambda})^{J';\,n';\,M'}_{J;\,n,\,M}$$

berücksichtigt wurde. Nach der Regel der Matrixmultiplikation und der Orthogonalitätsrelation für die Richtungskosinus (13) wird dies

$$\sum_{\lambda\mu}\sum_{J'n'}\sum_{MM'}\left|(\alpha_{\lambda\mu})^{V;\,J;\,n,\,M}_{V';\,J',\,n',\,M'}\right|^2$$

$$= (2J+1)\sum_{\lambda'\mu'}\sum_{\varrho'\omega'}\sum_{\lambda\mu}(\alpha_{\lambda'\mu'})^{V}_{V'}(\alpha_{-\varrho'-\omega'})^{V'}_{V}(D_{-\lambda'\lambda}D_{-\mu'\mu}D_{\varrho'-\lambda}D_{\omega'-\mu})^{J;\,n,\,M}_{J;\,n,\,M}$$

$$= (2J+1)\sum_{\lambda'\mu'}\sum_{\varrho'\omega'}(\alpha_{\lambda'\mu'})^{V}_{V'}(\alpha_{-\varrho'-\omega'})^{V'}_{V}\delta^{\lambda'}_{\varrho'}\delta^{\mu'}_{\omega'} = (2J+1)\sum_{\lambda'\mu'}\left|(\alpha_{\lambda'\mu'})^{V}_{V'}\right|^2. \quad (30)$$

In der Schwingungsbande $V \to V'$ ist somit die Summe der Intensitäten aller Linien, die von einem festen Rotationsniveau $J$, $n$ ausgehen, für alle Rotationsniveaus die gleiche[1]). Ebenso zeigt man, daß, wenn man in der Summation $J'$, $n'$ durch $J$, $n$ ersetzt, die Summe von $J$, $n$ unabhängig wird.

Diese Summenregel gilt wieder für die Anisotropiestreuung und für die Spurstreuung getrennt; man kann in (30) $\alpha_{\lambda\mu}$ sowohl durch $\alpha^{(1)}_{\lambda\mu}$ wie auch durch $a\delta^{\lambda}_{-\mu}$ ersetzen. Da nach (22) die verschiedenen Komponenten der Ausstrahlung bei beliebiger Einstrahlung lineare Funktionen der Gesamtintensitäten von Spurstreuung und Anisotropiestreuung sind

$$\sum_{MM'}\left|(\alpha_{\lambda\mu})^{S;\,M}_{S';\,M'}\right|^2 = \tfrac{1}{3}G^{(0)\,S}_{S'}\delta^{\lambda}_{-\mu} + F(\lambda\mu)\,G^{(1)\,S}_{S'}, \quad (31)$$

[1]) In Strenge gilt diese Regel, wie aus (30) ersichtlich, nur für die Absolutquadrate der Matrixelemente, die sich von der Intensität durch einen Faktor unterscheiden, der außer universellen Konstanten noch die variable Größe $(\nu+\nu^r_{r'})^4$ enthält. Da jedoch $\nu^r_{r'} \ll \nu$, kann dieser Faktor als konstant angesehen werden.

($F(\lambda\mu)$ steht für den Zahlenfaktor von $[G^{(1)}]^2_{S'}$ in (22)) gilt der hier besprochene Summensatz nicht nur für die Gesamtstreuung bei allseitiger Einstrahlung, sondern für beliebige Zusammensetzung des eingestrahlten Lichtes und beliebige Komponenten der Streustrahlung.

Fragen wir nach der Intensität einer gesamten Schwingungslinie (genauer Schwingungsbande) $V \to V'$, so ist (30) noch über alle Anfangsrotationszustände $J$, $n$ zu summieren. Ist $N_{V\,J\,n\,M}$ die Molekülzahl im Zustand $V$, $J$, $n$, $M$, deren Summe $N_V = \sum_{J\,n\,M} N_{V\,J\,n\,M}$, so ist die Intensität nach (30) und (31)

$$I_{\lambda\,u}(V \to V') \text{ prop. } \sum_{J\,n} N_{V\,J\,n\,M}\left[\sum_{J'\,n'}\sum_{M\,M'} \left|(\alpha_{\lambda\,u})^{V,\,J,\,n,\,M}_{V',\,J',\,n',\,M'}\right|^2\right]$$

$$= N_V\left[\left|a^{V}_{V'}\right|^2 \delta^{\lambda}_{-u} + F(\lambda\mu)\sum_{\lambda'\mu'}\left|(\alpha^{(1)}_{\lambda'\mu'})^{V}_{V'}\right|^2\right]. \qquad (32)$$

Dies heißt, daß die Intensität der gesamten Bande einfach gleich ist dem Mittelwert der Streuintensität eines im Raum festgehaltenen Moleküls, über dessen räumliche Lagen gemittelt wird. Auf solche Weise wurden bereits in I. und II. Intensität und Polarisationsverhältnisse der gesamten Schwingungslinie (Bande) berechnet.

Der Grund der Gültigkeit der Summenregeln (30) und (32) ist darin zu sehen, daß die Wahrscheinlichkeit eines Schwingungsüberganges im Ramaneffekt durch die Rotation nicht beeinflußt wird. Dies trifft aber nur zu, solange man die Rückwirkung der Rotation auf die Elektronenbewegung unberücksichtigt läßt, wie dies im Wesen der Polarisierbarkeitstheorie liegt, und für nicht zu kleine Entfernung von den Resonanzstellen statthaft ist.

Für die Spurstreuung folgt aus den hier besprochenen Summenregeln und der Aussage, daß sie für Übergänge verschwindet, bei denen eine Rotationsquantenzahl springt:

$$a^{V,\,J_1,\,n_1,\,M_1}_{V',\,J_1,\,n_1,\,M_1} = a^{V,\,J_2,\,n_2,\,M_2}_{V',\,J_2,\,n_2,\,M_2} = a^{V}_{V'},$$

d. h. sie ist von dem Rotationszustand unabhängig, was man auch unmittelbar einsehen kann. Wie in II. gezeigt ist, verschwindet die Spurstreuung außerdem im Grundton ($\Delta V = 1$)[1]) für alle Schwingungen, bei denen die Molekülsymmetrie herabgesetzt wird. Im folgenden wollen wir von der Spurstreuung absehen und setzen für $\alpha^{(1)}$ einfach $\alpha$ und auch für $G^{(1)}$ $G$.

[1]) Dies gilt für den Fall, daß der eine der kombinierenden Zustände der schwingungslose Grundzustand ist (oder allgemeiner ein Zustand, in dem keine entarteten Schwingungen angeregt sind), streng, sonst nur in erster Näherung.

Zu der so erhaltenen Intensität ist dann bloß für die $Q$-Zweige der unverschobenen Linie und der totalsymmetrischen Schwingungen noch die Spurstreuung zu addieren.

## § 4. *Der symmetrische Kreisel.*

Wir wollen nun die Rechnung für den Fall eines Moleküls mit zwei gleichen Trägheitsmomenten durchführen. Die Zustände eines solchen Moleküls sind durch die Angabe der Quantenzahlen $J$, $K$ und $M$ charakterisiert. $K$ ist die Quantenzahl des Drehimpulses um die Figurenachse. Die Rotationsenergie ist

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{J(J+1)}{A} + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)K^2\right]. \tag{33}$$

$C$ ist das Trägheitsmoment um die Figurenachse, $A$ das Trägheitsmoment um eine dazu senkrechte Achse. $K$ läuft von $J$ bis $-J$; da $K$ und $-K$ zur gleichen Energie gehören, ist jeder Zustand mit $K \neq 0$ $2(2J+1)$-fach entartet. Nach (22b), (28a) und (17b) gilt:

$$\begin{aligned} G^{V,J,K}_{V',J',K'} &= (2J+1)\sum_{\lambda\mu}\left|(\alpha_{\lambda\mu})^{V,J,K,0}_{V',J',K',\lambda+\mu}\right|^2 \\ &= (2J+1)\sum_{\lambda\mu}\left|\sum_{\lambda'\mu'}(\alpha_{\lambda'\mu'})^{V}_{V'}(D_{-\lambda'\lambda}D_{-\mu'\mu})^{J,K,0}_{J',K',\lambda+\mu}\right|^2. \end{aligned} \tag{34}$$

Die Matrixelemente der Richtungskosinus finden sich bei Casimir[1]); wir geben sie im folgenden in unseren Koordinaten, die von den Casimirschen etwas abweichen. Es wird

$$(D_{\lambda'\lambda})^{J,K,M}_{J',K',M'} = \frac{1}{(J\,|\,A\,|\,J')}(B_\lambda)^{J,M}_{J',M'}(C_{\lambda'})^{J,K}_{J',K'}, \tag{35}$$

dabei ist

$$(J\,|\,A\,|\,J) = J(J+1);\ (J\,|\,A\,|\,J+1) = (J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)};$$
$$(J\,|\,A\,|\,J-1) = J\sqrt{(2J-1)(2J+1)}.$$

Die Größen $(B_\lambda)^{J,M}_{J',M'}$ und $(C_{\lambda'})^{J,K}_{J',K'}$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das Matrixelement $(B_\lambda)^{J,M}_{J',M'}$ ist nur für $M' = M + \lambda$, das Matrixelement $(C_{\lambda'})^{J,K}_{J',K'}$ nur für $K' = K - \lambda'$ von 0 verschieden; daher gilt

$$(D_{-\lambda'\lambda})^{J,K,M}_{J',K',M'} = (D_{-\lambda'\lambda})^{J,K,M}_{J',K',M'}\,\delta^{K'}_{K+\lambda'}\,\delta^{M'}_{M+\lambda}, \tag{36a}$$

und

$$(D_{-\lambda'\lambda}D_{-\mu'\mu})^{J,K,M}_{J',K',M'} = (D_{-\lambda',\lambda}D_{-\mu'\mu})^{J,K,M}_{J',K',M'}\,\delta^{K'}_{K+(\lambda'+\mu')}\,\delta^{M'}_{M+(\lambda+\mu)}. \tag{36b}$$

(36) ist in Übereinstimmung mit der in § 3 abgeleiteten Auswahlregel für $M$; für bestimmtes $\Delta M$ ist nur die *eine* raumfeste Komponente, deren

[1]) H. B. G. Casimir, ZS. f. Phys. **59**, 623, 1929. Dissertation Leiden 1931.

Indizes die Bedingung $\lambda + \mu = \Delta M$ erfüllen, von 0 verschieden[1]); nach (36) verschwinden nun außerdem in (34) die Faktoren aller körperfesten Komponenten, deren Indizes der Bedingung $\lambda' + \mu' = \Delta K$ nicht genügen; da $(\lambda' + \mu') \leqq 2$ ist, lautet die Auswahlregel für $K$: $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$.

Es reduziert sich daher in (34) auch noch die Summe über $\lambda'$ und $\mu'$ auf je ein Glied und es wird unter Beachtung der Beziehung $\alpha_{00} + 2\,\alpha_{-11} = 0$, sowie der Orthogonalitätsrelation (13):

$$G^{V;\,J,\,K}_{V'';\,J',\,K} = (2J+1) \sum_{\lambda\mu} \left| (\alpha_{0\,0})^{V}_{V''} (D_{0\lambda} D_{0\mu})^{J,\,K,\,0}_{J',\,K,\,\lambda+\mu} + (\alpha_{-1\,1})^{V}_{V''} (D_{1\lambda} D_{-1\mu} + D_{-1\lambda} D_{1\mu})^{J,\,K,\,0}_{J',\,K,\,\lambda+\mu} \right|^2$$

$$= \frac{2J+1}{4} \left| (\alpha_{0\,0})^{V}_{V''} \right|^2 \sum_{\lambda\mu} \left| 3\,(D_{0\lambda} D_{0\mu})^{J,\,K,\,0}_{J',\,K,\,\lambda+\mu} - \delta^{\lambda}_{-\mu} \right|^2$$

$$= (2J+1) \left| (\alpha_{0\,0})^{V}_{V''} \right|^2 \tfrac{3}{2}\, b^{J,\,K}_{J',\,K}, \qquad (37\,a)^2)$$

$$G^{V;\,J,\,K}_{V'';\,J',\,K+1} = (2J+1) \left| (\alpha_{0\,1})^{V}_{V''} \right|^2 \sum_{\lambda\mu} \left| (D_{0\lambda} D_{-1\mu} + D_{-1\lambda} D_{0\mu})^{J,\,K,\,0}_{J',\,K+1,\,\lambda+\mu} \right|^2$$

$$= (2J+1) \left| (\alpha_{0\,1})^{V}_{V''} \right|^2 2\, b^{J,\,K}_{J',\,K+1}, \qquad (37\,b)^2)$$

$$G^{V;\,J,\,K}_{V'';\,J',\,K+2} = (2J+1) \left| (\alpha_{1\,1})^{V}_{V''} \right|^2 \sum_{\lambda\mu} \left| (D_{-1\lambda} D_{-1\mu})^{J,\,K,\,0}_{J',\,K+2,\,\lambda+\mu} \right|^2$$

$$= (2J+1) \left| (\alpha_{1\,1})^{V}_{V''} \right|^2 b^{J',\,K}_{J',\,K+2}, \qquad (37\,c)$$

$$G^{V;\,J,\,K}_{V'';\,J',\,K-1} = (2J+1) \left| (\alpha_{0\,-1})^{V}_{V''} \right|^2 \sum_{\lambda\mu} \left| (D_{0\lambda} D_{1\mu} + D_{1\lambda} D_{0\mu})^{J,\,K,\,0}_{J',\,K-1,\,\lambda+\mu} \right|^2$$

$$= (2J+1) \left| (\alpha_{0\,-1})^{V}_{V''} \right|^2 2\, b^{J,\,K}_{J',\,K-1}, \qquad (37\,d)^2)$$

$$G^{V;\,J,\,K}_{V'';\,J',\,K-2} = (2J+1) \left| (\alpha_{-1\,-1})^{V}_{V''} \right|^2 \sum_{\lambda\mu} (D_{1\lambda} D_{1\mu})^{J,\,K,\,0}_{J',\,K-2,\,\lambda+\mu} \Big|^2$$

$$= (2J+1) \left| (\alpha_{-1\,-1})^{V}_{V''} \right|^2 b^{J,\,K}_{J',\,K-2}. \qquad (37\,e)$$

---

[1]) Für $\Delta M = 0$ sind es zwei: $\alpha_{00}$ und $\alpha_{-11}$, zwischen denen die Beziehung $\alpha_{00} + 2\,\alpha_{-11} = 0$ besteht.

[2]) Die Mitführung der Faktoren $^3/_2$ [in (37a)] und 2 [in (37b) und (37d)] ist für die Rechnung zweckmäßig. Sie rühren davon her, daß (37) allgemein geschrieben werden kann:

$$G^{V\,J\,K}_{V''\,J'\,K'} = (2J+1)\, b^{J\,K}_{J'\,K'} \sum_{\lambda'\mu'} \left| (\alpha_{\lambda'\,\mu'})^{V}_{V''} \right|^2 \delta^{\lambda'+\mu'}_{K'-K}.$$

Da $\alpha_{00} + 2\,\alpha_{1-1} = 0$, $\alpha_{\lambda'\,\mu'} = \alpha_{\mu'\,\lambda'}$ gilt:

$$\sum_{\lambda'\mu'} \left| (\alpha_{\lambda'\,\mu'})^{V}_{V''} \right|^2 \delta^{\lambda'+\mu'}_{0} = \tfrac{3}{2} \left| (\alpha_{00})^{V}_{V''} \right|^2,$$

$$\sum_{\lambda'\mu'} \left| (\alpha_{\lambda'\,\mu'})^{V}_{V''} \right|^2 \delta^{\lambda'+\mu'}_{1} = 2 \left| (\alpha_{0\,1})^{V}_{V''} \right|^2.$$

Tabelle 1.

| | $J' = J+1$ | $J' = J-1$ | $J' = J$ |
|---|---|---|---|
| $(B_1)\ {}^{J,M}_{J',M'}$ | $-\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J+M+1)(J+M+2)}\ \delta^{M'}_{M+1}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J-M)(J-M-1)}\ \delta^{M'}_{M+1}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J-M)(J+M+1)}\ \delta^{M'}_{M+1}$ |
| $(B_{-1})\ {}^{J,M}_{J',M'}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J-M+1)(J-M+2)}\ \delta^{M'}_{M-1}$ | $-\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J+M)(J+M-1)}\ \delta^{M'}_{M-1}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J+M)(J-M+1)}\ \delta^{M'}_{M-1}$ |
| $(B_0)\ {}^{J,M}_{J',M'}$ | $\sqrt{(J-M+1)(J+M+1)}\ \delta^{M'}_{M}$ | $\sqrt{(J-M)(J+M)}\ \delta^{M'}_{M}$ | $M\ \delta^{M'}_{M}$ |
| $(C_1)\ {}^{J,K}_{J',K''}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J-K+1)(J-K+2)}\ \delta^{K''}_{K-1}$ | $-\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J+K)(J+K-1)}\ \delta^{K''}_{K-1}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J+K)(J-K+1)}\ \delta^{K''}_{K-1}$ |
| $(C_{-1})\ {}^{J,K}_{J',K''}$ | $-\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J+K+1)(J+K+2)}\ \delta^{K''}_{K+1}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J-K)(J-K-1)}\ \delta^{K''}_{K+1}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(J-K)(J+K+1)}\ \delta^{K''}_{K+1}$ |
| $(C_0)\ {}^{J,K}_{J',K''}$ | $\sqrt{(J-K+1)(J+K+1)}\ \delta^{K''}_{K}$ | $\sqrt{(J-K)(J+K)}\ \delta^{K''}_{K}$ | $K\ \delta^{K''}_{K}$ |

Tabelle 2.

| $K''$ \ $J'$ | $J$ | $J+1$ | $J+2$ |
|---|---|---|---|
| $K$ | $\frac{[J(J+1)-3K^2]^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$ | $\frac{3K^2[(J+1)^2-K^2]}{J(J+1)(J+2)(2J+1)}$ | $\frac{3[(J+1)^2-K^2][(J+2)^2-K^2]}{2(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$ |
| $K+1$ | $\frac{3(2K+1)^2(J-K)(J+K+1)}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$ | $\frac{(J-2K)^2(J+K+1)(J+K+2)}{2J(J+1)(J+2)(2J+1)}$ | $\frac{[(J+1)^2-K^2](J+K+2)(J+K+3)}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$ |
| $K-1$ | $\frac{3(2K-1)^2(J+K)(J-K+1)}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$ | $\frac{(J+2K)^2(J-K+1)(J-K+2)}{2J(J+1)(J+2)(2J+1)}$ | $\frac{[(J+1)^2-K^2](J-K+2)(J-K+3)}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$ |
| $K+2$ | $\frac{3[J^2-(K+1)^2][(J+1)^2-(K+1)^2]}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$ | $\frac{[(J+1)^2-(K+1)^2](J+K+1)(J+K+3)}{2J(J+1)(J+2)(2J+1)}$ | $\frac{(J+K+1)(J+K+2)(J+K+3)(J+K+4)}{4(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$ |
| $K-2$ | $\frac{3[J^2-(K-1)^2][(J+1)^2-(K-1)^2]}{2J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$ | $\frac{[(J+1)^2-(K-1)^2](J-K+1)(J-K+3)}{2J(J+1)(J+2)(2J+1)}$ | $\frac{(J-K+1)(J-K+2)(J-K+3)(J-K+4)}{4(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)}$ |

Die Übergangswahrscheinlichkeit für den Sprung $J \to J'$, $K \to K'$ in einer bestimmten Schwingungsbande hängt somit für beliebiges $\Delta J$ jeweils nur von *einer* Komponente des körperfesten Tensors $(\alpha)^{\nu}_{\nu'}$ ab, für die $\lambda' + \mu' = \Delta K$ ist. Verschwindet diese Komponente infolge der Schwingungsauswahlregeln, so fällt der entsprechende Rotationszweig aus. Es kann somit, falls die Rotationsstruktur aufgelöst ist, aus dieser auf die Symmetrie der Schwingung, der die Bande zuzuordnen ist, geschlossen werden. Eine Anzahl von Beispielen hierfür wird in § 7 diskutiert.

Um die Intensität zu erhalten, sind nunmehr die Größen $b^{J;\,K}_{J';\,K'}$ mit Hilfe von Tabelle 1 auszuwerten. Dabei ist noch zu beachten, daß von den fünf zu jedem Übergang $J \to J'$ gehörigen Größen $b^{J;\,K}_{J';\,K'}$ bloß drei berechnet zu werden brauchen, da die Beziehung

$$b^{J;\,K}_{J';\,K'} = b^{J;\,-K}_{J';\,-K'} \tag{38}$$

besteht.

Beweis. Für die Eigenfunktion des symmetrischen Kreisels wird[1])

$$\psi_{J\,K\,M} = \psi^{*}_{J\,-K\,-M},$$

daher ist (wie übrigens auch aus Tabelle 1 sofort entnommen werden kann)

$$(D_{-\lambda'\lambda}\, D_{-\mu'\mu})^{J;\,K,\,M}_{J';\,K',\,M'} = [(D_{\lambda'-\lambda}\, D_{\mu'-\mu})^{J;\,-K,\,-M}_{J';\,-K',\,-M'}]^{*}$$

und

$$\sum_{\lambda\,\mu} \left|(D_{-\lambda'\lambda}\, D_{-\mu'\mu})^{J;\,K,\,0}_{J';\,K',\,\lambda+\mu}\right|^2 = \sum_{\lambda\,\mu} \left|(D_{\lambda'\lambda}\, D_{\mu'\mu})^{J;\,-K,\,0}_{J';\,-K',\,\lambda+\mu}\right|^2, \tag{39}$$

da wegen der Summation über $\lambda$ und $\mu$ das Vorzeichen dieser Indizes umgekehrt werden kann. (39) bleibt auch bestehen, wenn wie z. B. in (37) anstatt eines Produktes der Richtungskosinus eine Summe von Produkten steht. Damit ist (38) bewiesen.

Tabelle 2 enthält die nach (37) und Tabelle 1 berechneten Größen $b^{J;\,K}_{J';\,K'}$. Die Übergänge $J \to J-1$ und $J \to J-2$ sind nicht angegeben, da die zugehörigen Größen sich unmittelbar aus der Beziehung

$$(2J+1)\, b^{J;\,K}_{J';\,K'} = (2J'+1)\, b^{J';\,K'}_{J;\,K} \tag{40}$$

ergeben.

Für $J + J' < 2$ ist Tabelle 2 ungültig. Hier verschwinden die Größen $b$. Für $J = J' = 0$ ist dies auch anschaulich klar: Der Zustand $J = 0$ ist kugelsymmetrisch, seine Anisotropie muß somit verschwinden, und es kann keine Anisotropiestreuung $J \to J$ geben.

Die Größen $b^{J;\,K}_{J';\,K'}$ erfüllen außer den Relationen (38) und (40) noch die Beziehung:

$$\sum_{K} b^{J;\,K}_{J';\,K+\Delta K} = \tfrac{1}{\nu}\ (2J'+1), \tag{41}$$

[1]) Vgl. z. B. F. Reiche u. H. Rademacher, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1927.

was man an Hand von Tabelle 2 verifizieren kann[1]). Mit Hilfe von (37) und (41) ergeben sich wieder die in § 3 allgemein abgeleiteten Summensätze (30) und (32). Nach (41) ist die Summe der Größen $b$ über alle Niveaus $K$ von $J$ unabhängig; die praktische Bedeutung dieses Satzes ist im allgemeinen gering, da er sich wegen der verschiedenen Besetzung der Zustände nicht auf die Intensitäten übertragen läßt; dagegen ermöglicht er eine einfache Ableitung der Streuintensitäten für den Kugelkreisel, bei dem alle Niveaus mit gleichem $J$ zusammenfallen (vgl. § 5).

Die Abhängigkeit der Streuintensitäten von $K$, wie sie durch die Formel (37) und Tabelle 2 gegeben ist, läßt sich in rohen Zügen einfach verstehen. Wir zeigen dies bloß für die Zweige $\Delta K = 0$.

Für $|K| = J$ hat sowohl die Intensität der $O$- und $S$-Zweige ($\Delta J = \pm 2$) als auch die der $P$- und $R$-Zweige ($\Delta J = \pm 1$) ein Minimum. Dies kann man sich durch die folgende Überlegung veranschaulichen: Fällt der Drehimpuls in die Richtung der Figurenachse, wie das nach dem Vektormodell für $|K| = J$ der Fall ist, so wird die Polarisierbarkeit von den Drehwinkeln unabhängig, und die Rotationsfrequenzen können im Streuspektrum nicht auftreten.

In der Quantentheorie ist es aber nicht möglich, die Richtung des Drehimpulses scharf festzulegen. Hierzu müßte man nämlich wissen, daß seine beiden Komponenten senkrecht zu dieser Richtung verschwinden, und diese Aussage ist wegen der Nichtvertauschbarkeit dieser Komponenten sinnlos. Daher verschwindet die Intensität nicht, sondern hat bloß ein Minimum. Dieses wird, wie man an den Formeln sieht, für wachsendes $J$ (Annäherung an den klassischen Fall) schärfer, und die Intensität geht im Limes $J \to \infty$ nach 0.

Für $K = 0$ steht der Drehimpuls senkrecht zur Figurenachse. Diese Aussage gilt im Gegensatz zur vorhergehenden streng, da durch sie nur eine Drehimpulskomponente festgelegt wird. Dementsprechend verschwindet nach Tabelle 2 für diesen Fall die Intensität des $P$- und $R$-Zweiges vollständig, da der in § 1 hierfür gegebene Grund scharf bestehen bleibt.

Die Intensität des $Q$-Zweiges schließlich verschwindet für $\frac{J(J+1)}{3K^2} = 1$. Klassisch kann man an Hand von (2) leicht nachweisen, daß die Intensität verschwindet, wenn der Kosinus des Winkels zwischen Drehimpuls und Figurenachse $1/\sqrt{3}$ beträgt.

[1]) Über eine direkte Ableitung dieser Beziehung vgl. Anmerkung 2, S. 238. Sie gilt übrigens nur für $J + J' \geq 2$.

Ganz ähnliche Überlegungen lassen sich für die Zweige mit $\Delta K \neq 0$ anstellen.

Auf Grund der Tabelle 2 und Gleichung (37) kann man die Rotationsstruktur der Streulinien diskutieren. Hierbei sind zunächst zwei Fälle zu unterscheiden. Ein Molekül kann sich erstens dadurch als symmetrischer Kreisel verhalten, daß zwei Trägheitsmomente zufällig gleich werden, ohne daß dies durch die Molekülsymmetrie begründet ist. Dann ist die Lage des Polarisierbarkeitsellipsoids nicht eingeschränkt, und im Rotationsspektrum werden im allgemeinen sämtliche nach den Auswahlregeln möglichen Zweige auftreten. Da dies nicht weniger als 25 sind,

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \quad \Delta K = 0, \pm 1, \pm 2,$$

ergibt sich ein höchst verwickeltes Spektrum.

Ist hingegen die Gleichheit der beiden Trägheitsmomente durch die Symmetrie begründet — und auf diesen Fall, als dem vorläufig praktisch allein wichtigen, wollen wir uns im folgenden stets beschränken —, so muß auch das Polarisierbarkeitsellipsoid ein Rotationsellipsoid um die Figurenachse sein; es verschwinden daher alle Polarisierbarkeitskomponenten $(\alpha_{\lambda'\mu'})^{V}_{V'}$, für die $\lambda' + \mu' \neq 0$ ist; für das reine Rotationsspektrum gilt folglich nach (36b) die Auswahlregel[1]) $\Delta K = 0$, und das Spektrum reduziert sich auf fünf Zweige:

$$\left.\begin{aligned} \nu^J_{J+2} &= -(4J+6)\,B, \quad R\text{-Zweig}, \\ \nu^J_{J-2} &= (4J-2)\,B, \quad O\text{-Zweig}, \\ \nu^J_{J+1} &= -(4J+2)\,B, \quad S\text{-Zweig}, \\ \nu^J_{J-1} &= 2J\,B, \quad P\text{-Zweig}, \\ \nu^J_J &= 0 \quad Q\text{-Zweig}, \\ B &= \frac{h^2}{8\pi^2 A}. \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Dabei fällt jede zweite Linie des $P$- ($R$-) Zweiges mit einer Linie des $O$- ($S$-) Zweiges zusammen. Das gleiche gilt für das Rotationsschwingungsspektrum der totalsymmetrischen Schwingungen.

Zur Diskussion des Rotationsschwingungsspektrums für die übrigen Schwingungen betrachten wir zunächst die Eigenschwingungen eines Moleküls mit $p$-zähliger Symmetrieachse ($p > 2$). Diese teilen sich in totalsymmetrische, antisymmetrische (nur für gerades $p$ vorhanden) und zweifach entartete. Die Schwingungsgleichung für die letzteren ist die des

[1]) Die anschauliche Interpretation dieser Regel ist bereits in der Einleitung gegeben.

ebenen Oszillators; wir fassen daher zweckmäßigerweise die miteinander entarteten Normalkoordinaten $\xi_t$, $\eta_t$ folgendermaßen zusammen:

$$\xi_t + i\,\eta_t = r_t\, e^{i\,\varphi_t}, \tag{43}$$

eine Schwingung ist charakterisiert durch die Angabe der Quantenzahlen $v_t$, $m_t$ für alle Eigenschwingungen $t$. Die Energie ist

$$E_{\mathrm{osc}} = \sum_t h\,\nu_t (v_t + \tfrac{1}{2}), \tag{44}$$

$m_t$ dient zur Unterscheidung der miteinander entarteten Zustände. Für die entarteten Schwingungen läuft $m_t$ von $-v_t$ bis $v_t$ und ist für gerade (ungerade) $v_t$ nur gerader (ungerader) Werte fähig. Anschaulich ist $m_t$ die azimutale Quantenzahl des eben eingeführten ebenen Oszillators. Für die nicht entarteten Schwingungen ist $m_t$ überflüssig, die folgenden Auswahlregeln nehmen aber eine einfachere Form an, wenn man für sie auch ein $m_t$ durch $m_t = v_t$ definiert.

Der Entartungsgrad wird

$$\prod_t{}' (v_t + 1),$$

wobei das Produkt nur über die entarteten Schwingungen zu erstrecken ist, was durch den Strich an dem Produktzeichen angedeutet wird. Bei Anharmonizität und Wechselwirkung von Schwingung und Rotation spaltet die Entartung auf.

Die Eigenschwingungen zerfallen in eine Reihe von Symmetrietypen, die durch eine ganze Zahl $l$ charakterisiert sind: Bei Drehung des Koordinatensystems um den Winkel $2\pi/p$ multiplizieren sich die Normalkoordinaten[1]) mit $e^{-\frac{2\pi i l}{p}}$, $l$ ist nur mod $p$ definiert. $l = 0$ bzw. $l = p/2$ entspricht der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Schwingung, deren Normalkoordinaten sich bei der Drehung mit 1 bzw. $-1$ multiplizieren. Die Typen $l$ und $-l$ sind identisch, da das Vorzeichen von $l$ durch das Vorzeichen von $\eta_t$ bestimmt wird und dieses für jede einzelne Schwingung willkürlich gewählt werden kann. Es ist bloß zu beachten, daß bei Vorzeichenwechsel von $\eta_t$ auch das Vorzeichen von $m_t$ umgekehrt wird.

Die Auswahlregel für den Ramaneffekt lautet: Das Matrixelement der Komponente $(\alpha_{\lambda'\mu'})^{\nu'}_{\nu}$ verschwindet, wenn die Beziehung

$$\lambda' + \mu' = z\,p + \sum_t (m'_t\, l_t - m_t\, l_t) \tag{45}$$

nicht befriedigt werden kann; dabei ist $z$ eine beliebige ganze Zahl.

[1]) Dabei sind die Normalkoordinaten der entarteten Schwingungen in der Form (43) zu verwenden.

Für Grundtöne gilt in erster Näherung

$$\lambda' + \mu' = (m_t' - m_t)\, l_t = \pm l_t. \tag{46}$$

Es gibt daher im Grundton nur eine Ramanlinie für die Schwingungstypen $0, \pm 1, \pm 2$[1]). Für $l = 0$ (totalsymmetrische Schwingung) liefert (46) die Auswahlregel $\lambda' + \mu' = 0$ und daher $\Delta K = 0$. Diesen Fall haben wir bereits diskutiert. Für $l = 1$ wird nach (46) $\lambda' + \mu' = \pm 1$ und daher $\Delta K = \pm 1$. Das Rotationsspektrum besteht also aus zehn Zweigen, deren Frequenzen man erhält, wenn man zu den Frequenzen einer jeden der (fünf) Zweige in Gleichung (42) die Größen

$$\left.\begin{aligned} & B\beta\,(2K+1), \\ -\,& B\beta\,(2K-1), \\ & \beta = \frac{A}{C} - 1 \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

addiert. Ebenso gilt für $l = 2$ $\lambda' + \mu' = \pm 2$ und daher $\Delta K = \pm 2$. Es gibt daher ebenfalls zehn Zweige, die zu (42) hinzuzufügenden Größen sind

$$\left.\begin{aligned} & 4\,B\beta\,(K+1), \\ -\,& 4\,B\beta\,(K-1). \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

Das Aussehen der Spektren wird im wesentlichen von der Größe $\beta$ abhängen; für $|\beta| \ll 1$ läßt sich die Struktur einfach beschreiben, indem man sich eine jede Linie der fünf Zweige des Falles $l = 0$ (42) in eine Reihe äquidistanter Linien aufgespalten denkt. Der Linienabstand ist für $l = 2$ doppelt so groß als für $l = 1$; die Aufspaltung nimmt mit wachsendem $\beta$ zu. Für $\beta \gg 1$ wiederum wird die Struktur im wesentlichen durch $K$ bestimmt. Man hat daher nach (47) und (48) äquidistante Linien mit einer durch (42) gegebenen Feinstruktur. Im Gegensatz zum vorigen Fall bleibt dieses Aussehen im wesentlichen auch erhalten, wenn die Feinstrukturaufspaltung größer wird als der Linienabstand, da auch dann noch die Orte der ursprünglichen Linien durch die $Q$-Zweige von (42), die einen beträchtlichen Teil der Gesamtintensität enthalten, markiert werden[2]).

Eine Sonderstellung nimmt der Fall $p = 3$ ein. Hier bezeichnen nämlich $l = 1$ und $l = 2$ den gleichen Typ, da $l$ nur modulo $p$ definiert

[1]) Im Ultraroten gelten die Auswahlregeln für

$l = 0$: $\Delta K = 0$ ($\parallel$-Banden),
$l = 1$: $\Delta K = 1$ ($\perp$-Banden).

Die Schwingungen mit $l > 2$ sind verboten.

[2]) Durch die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation werden die Linien verschoben; die Veränderung der Frequenzen ist durch (47a) und (48a), S. 25 gegeben.

ist und $l$ und $-l$ sich auf den gleichen Typ beziehen. Daher gibt es nur einen einzigen entarteten Schwingungstyp mit der Auswahlregel[1]):

$$\lambda' + \mu' = \pm 1, \pm 2.$$

Die Rotationsstruktur der entsprechenden Banden ist also eine Superposition von (47) und (48).

Wir geben nunmehr auf Grund von (37) die Gesamtintensität bei linearpolarisierter Einstrahlung für die drei Fälle $l = 0, 1, 2$. Für $l = 0$ ist

$$\left.\begin{aligned}\sum_K I(V,J,K \to V',J',K) &= \frac{32\pi^4}{3c^3}(\nu + \nu_{V',J',K}^{V,J,K})^4 \sum_{K\,M} N_{V\,J\,K\,M}\, b_{J',K}^{J,K} \left|(\alpha_{00})_{V''}^{V}\right|^2 \mathfrak{E}^2 \\ &= \frac{32\pi^4}{3c^3}(\nu + \nu_{V',J',K}^{V,J,K})^4 \tfrac{4}{9} \sum_{K\,M} N_{V\,J\,K\,M}\, b_{J',K}^{J,K} \left|(\gamma)_{V''}^{V}\right|^2 \mathfrak{E}^2 \\ &= \frac{32\pi^4}{3c^3}(\nu + \nu_{V',J',K}^{V,J,K})^4 \frac{2J+1}{S} \left|(\gamma)_{V''}^{V}\right|^2 \mathfrak{E}^2 \sum_K e^{-\frac{E_{\mathrm{rot}} + E_{\mathrm{osz}}}{kT}} \tfrac{4}{9} b_{J',K}^{J,K},\end{aligned}\right\} \quad (49\,a)$$

wobei $\alpha_{00}$ durch die Anisotropie $\gamma$ mittels der für das Rotationsellipsoid gültigen Beziehung $\gamma = \alpha_{00} - \alpha_{-11} = {}^3/_2\,\alpha_{00}$ ersetzt und außerdem für die Besetzungszahl der Boltzmannfaktor eingeführt ist. $S$ steht für die Zustandssumme. Für $l = 1$ ist ebenso

$$\left.\begin{aligned} &I(V,J,K \to V,J,K \pm 1) \\ &= \frac{128\pi^4}{9c^3}(\nu + \nu_{V',J',K\pm1}^{V,J,K})^4 \sum_M N_{V\,J\,K\,M}\, b_{J',K\pm1}^{J,K} \left|(\alpha_{0\pm1})_{V''}^{V}\right|^2 \mathfrak{E}^2 \\ &= \frac{128\pi^4}{9c^3}(\nu + \nu_{V',J',K\pm1}^{V,J,K})^4 \frac{2J+1}{S} e^{-\frac{E_{\mathrm{rot}} + E_{\mathrm{osz}}}{kT}} b_{J',K\pm1}^{J,K} \left|(\alpha_{0\pm1})_{V''}^{V}\right|^2 \mathfrak{E}^2\end{aligned}\right\} \quad (49\,b)$$

und für $l = 2$

$$I(V,J,K \to V',J',K \pm 2) = \frac{128\pi^4}{9c^3}\left(\nu + \nu_{V',J',K\pm2}^{V,J,K}\right)^4 \frac{2J+1}{S} e^{-\frac{E_{\mathrm{rot}} + E_{\mathrm{osz}}}{kT}} b_{J',K\pm2}^{J,K} \left|(\alpha_{\pm1\,+1})_{V''}^{V}\right|^2 \mathfrak{E}^2. \quad (49\,c)$$

In den beiden letzten Formeln ist für die Übergänge $K \to K+1$ und $K \to K+2$ das obere, für die Übergänge $K \to K-1$ und $K \to K-2$ das untere Vorzeichen zu nehmen.

Setzen wir nun für $V$ und $V'$ die Gesamtheit der Schwingungsquantenzahlen ein, so ist noch die $m_t$-Entartung zu berücksichtigen. Da die entarteten Schwingungen einen Drehimpuls besitzen, ist hier die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation wesentlich. Der Drehimpuls der Oszillation ist $\sum_t{}' \zeta_t m_t$, wobei der Strich am Summenzeichen

[1]) In II. sind die Auswahlregeln für den Fall $p = 3$ unrichtig angegeben; der Fehler ist in der englischen Ausgabe korrigiert.

andeutet, daß nur über die entarteten Schwingungen zu summieren ist; $\zeta_t$ ist eine für die Normalschwingung charakteristische Konstante, die ebenso wie die Schwingungsform von der Art der Kräfte abhängig ist[1]). Die Drehimpulskomponente der reinen Rotation um die Figurenachse ist daher

$$L = K - \sum_t{}' \zeta_t m_t. \tag{50}$$

Die Energie kann auch hier formal in Oszillations- und Rotationsenergie zerlegt werden, wobei jedoch in der letzteren $K$ durch $L$ zu ersetzen ist; man hat also

$$E = E_{\text{rot}} + E_{\text{osz}} = B\,[J(J+1) + \beta L^2] + \sum_t h\,\nu_t\,(v_t + \tfrac{1}{2}). \tag{51}$$

In den Intensitätsformeln dagegen ist $K$ *nicht* durch $L$ zu ersetzen, diese bleiben vielmehr ungeändert, da es bei ihrer Ableitung nur auf den Gesamtdrehimpuls und seine Komponenten ankam. Die Auswahlregeln gelten somit weiter für $K$, die Frequenzen aber werden durch $L$ bestimmt. Hierdurch wird das Aussehen der Spektren für die Fälle $l \neq 0$ wesentlich verändert. Insbesondere ist auch zu beachten, daß $L$ nach (50) im allgemeinen nicht ganzzahlig ist. Die Verhältnisse hängen im einzelnen stark von den Werten der Größen $\zeta_t$ ab und sind für jeden Spezialfall leicht auf Grund von (50) und (51) zu diskutieren.

Beschränkt man sich auf die vom Grundzustand ausgehenden Grundschwingungsbanden, so zeigt sich leicht, daß der Einfluß der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation bloß in einer scheinbaren Veränderung des Trägheitsmomentes besteht. Nach (51) erhält man nämlich für die Frequenz des Übergangs vom Grundzustand in den Zustand $v_t = 1$, $m_t = \pm 1$:

$$\nu^{V,J,K}_{V',J',K'} = B\,[J'(J'+1) - J(J+1) + \beta(K' \mp \zeta_t)^2 - \beta K^2] + h\,\nu_t.$$

[1]) Über den Einfluß der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation auf das Aussehen der Rotationsstruktur in den ultraroten Spektren vgl. auch E. Teller u. L. Tisza, ZS. f. Phys. **73**, 791, 1932. In dieser Arbeit wurde ein Modell diskutiert, bei dem $\zeta_t = 1$ ist, und es wurde irrtümlicherweise angenommen, daß bei harmonischen Kräften der Drehimpuls der Oszillation auch im allgemeinen Fall ganzzahlig wird. Die experimentellen Ergebnisse sind mit einem ganzzahligen Drehimpuls der Oszillation unvereinbar. Der Grund hierfür ist nicht, wie damals angegeben wurde, eine starke Abweichung vom harmonischen Kraftgesetz, sondern eben der Umstand, daß $\zeta_t = 1$ nur für spezielle Modelle gilt und im allgemeinen der Drehimpuls der Oszillation nicht ganzzahlig ist. Durch Anharmonizität kann zwar der Drehimpuls der Schwingung stark verändert werden, aber erst für höher angeregte Zustände. Für den diskutierten Fall hingegen ist die Wirkung der Anharmonizität zu vernachlässigen. — Hierauf und auf eine Reihe von Fragen, die im folgenden nur kurz besprochen werden, wird der eine von uns in einer späteren Arbeit ausführlicher eingehen.

Wegen der Auswahlregeln (36b), (46) für $K$ und $m_t$ gilt

$$K' - K = \lambda' + \mu' = (m_t' - m_t)\, l_t.$$

Für den Sprung $m_t : 0 \to 1$ ist daher

$$K' = K + l_t,$$

für den Sprung $m_t : 0 \to 1$

$$K' = K - l_t.$$

Anstatt (47) und (48) erhält man folglich

$$\left.\begin{aligned} &B\beta\,[(2K+1) - 2(K+1)\,\zeta_t + \zeta_t^2], \\ -\,&B\beta\,[(2K-1) - 2(K-1)\,\zeta_t - \zeta_t^2]. \end{aligned}\right\} \tag{47a}$$

$$\left.\begin{aligned} &4\,B\beta\,[(K+1) - \tfrac{1}{2}(K+2)\,\zeta_t + \tfrac{1}{4}\zeta_t^2] \\ -\,&4\,B\beta\,[(K-1) - \tfrac{1}{2}(K-2)\,\zeta_t - \tfrac{1}{4}\zeta_t^2] \end{aligned}\right\} \tag{48a}$$

und daraus für den Linienabstand

$$\left.\begin{aligned} \Delta\nu &= 2B\beta(1-\zeta_t) \text{ für die Banden } K \to K \pm 1 \\ \Delta\nu &= 4B\beta\left(1 - \frac{\zeta_t}{2}\right) \text{ für die Banden } K \to K \pm 2 \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Der aus den unkorrigierten Formeln folgende Wert von $\beta$ ergibt somit nicht das wahre Verhältnis der Trägheitsmomente. Um dieses aus den Frequenzen zu bestimmen, bedarf es vielmehr der Kenntnis der Größe $\zeta_t$, die im allgemeinen von der Kraftverteilung abhängig ist[1]).

Nach (50) und (51) hängt die Energie auch von den Quantenzahlen $m_t$ ab. Die Entartung der Oszillationszustände ist also aufgehoben[2]) bis auf die auf der Gleichwertigkeit der beiden Drehrichtungen beruhende Entartung des Zustandes $K, m_1, \ldots, m_t, \ldots, m_n$ mit $-K, -m_1, \ldots, -m_t, \ldots, -m_n$.

Die Streuintensitäten der Übergänge mit gleichen $v_t$ und $v_t'$, aber verschiedenen $m_t$, $m_t'$ sind untereinander durch einfache Beziehungen verknüpft. Wir finden diese, indem wir die Abhängigkeit der Größen $(\alpha_{\lambda'\mu'})_{l'}^{l''}$ von den $m_t$ berechnen. Zu diesem Zweck entwickeln wir $\alpha_{\lambda'\mu'}$

[1]) Für Moleküle mit dreizähliger Symmetrie kann $\beta$ direkt aus den Frequenzen bestimmt werden, da hier für den gleichen Schwingungsübergang sowohl Zweige mit $\Delta K = \pm 1$ als auch mit $\Delta K = \pm 2$ existieren, was sonst nicht der Fall ist. Man hat dann in (47a), (48a) zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, aus denen $\beta$ *und* $\zeta_t$ bestimmt werden können.

[2]) Nur wenn die Größen $\zeta_t$ rational sind, bleiben solche Entartungen bestehen. Dies wird z. B. beim Ozon der Fall sein, wenn man für das Ozonmodell ein gleichseitiges Dreieck annimmt; dann hat man nur eine entartete Schwingung und zwar mit $\zeta_t = -1$.

nach den Normalkoordinaten $\xi_t$, $\eta_t$ und brechen beim linearen Gliede ab. Dies gibt bei Beachtung der aus Symmetriegründen geltenden Beziehungen[1]):

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda' \mu'}}{\partial \xi_t}\right)_0 = -i\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda' \mu'}}{\partial \eta_t}\right)_0 \text{ für } \lambda' + \mu' > 0, \tag{53a}$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda' \mu'}}{\partial \xi_t}\right)_0 = i\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda' \mu'}}{\partial \eta_t}\right)_0 \text{ für } \lambda' + \mu' < 0, \tag{53b}$$

für $\lambda' + \mu' = 0$

$$\alpha_{\lambda' \mu'} = (\alpha_{\lambda' \mu'})_0 + \sum_t^{l=0} \left(\frac{\partial \alpha_{\lambda' \mu'}}{\partial \xi_t}\right)_0 \xi_t, \tag{54a}$$

für $\lambda' + \mu' > 0$

$$\alpha_{\lambda' \mu'} = \sum_t^{l \neq 0} \left[\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda' \mu'}}{\partial \xi_t}\right)_0 \xi_t + \left(\frac{\partial \alpha_{\lambda' \mu'}}{\partial \eta_t}\right)_0 \eta_t\right] = \sum_t' \left(\frac{\partial \alpha_{\lambda' \mu'}}{\partial \xi_t}\right)_0 (\xi_t + i\eta_t), \tag{54b}$$

für $\lambda' + \mu' < 0$

$$\alpha_{\lambda' \mu'} = \sum_t' \left(\frac{\partial \alpha_{\lambda' \mu'}}{\partial \xi_t}\right)_0 (\xi_t - i\eta_t). \tag{54c}$$

In (54a) ist die Summe nur über die Eigenschwingungen mit $l = 0$, in (54b) und (54c) nur über die Eigenschwingungen mit $l \neq 0$ zu erstrecken.

Bilden wir nunmehr das Matrixelement von $\alpha_{\lambda' \mu'}$ durch Integration über die Schwingungseigenfunktionen, so ist das erste Glied in (54a) nur für die Diagonalelemente von 0 verschieden, bestimmt daher die unverschobene Streustrahlung; das zweite Glied verschwindet nur für jene Übergänge nicht, bei denen ein einziges (zu einer Schwingung mit $l = 0$ gehöriges) $v_t$ um $\pm 1$ springt, während alle übrigen Quantenzahlen konstant bleiben.

Ebenso ist (54b) und (54c) nur von 0 verschieden, wenn sich nur die Quantenzahlen $v_t$, $m_t$ einer einzigen Normalschwingung ($l \neq 0$) ändern und zwar

(54b) nur für Sprünge $v_t \to v_t \pm 1$; $m_t \to m_t + 1$,
(54c) nur für Sprünge $v_t \to v_t \pm 1$: $m_t \to m_t - 1$.

Im folgenden wird für die Gesamtheit der Quantenzahlen, die sich nicht ändern, $[v]$, $[m]$ geschrieben. Die Matrixelemente werden für die unverschobene Streustrahlung

$$(\gamma)\begin{matrix}[v],[m]\\[v],[m]\end{matrix} = \frac{3}{2}(\alpha_{0\,0})\begin{matrix}[v],[m]\\[v],[m]\end{matrix} = (\gamma)_0 \tag{55a}$$

[1]) Diese Beziehungen gelten für $p > 3$, wenn das Vorzeichen von $\eta_t$ so bestimmt ist, daß $l_t$ positiv und kleiner als $p/2$ wird. Sie gelten unter dieser Bedingung auch für $p = 3$, falls $|\lambda' + \mu'| = 1$ ist; dagegen ist hier für $|\lambda' + \mu'| = 2$ das Vorzeichen von $\eta_t$ und $m_t$ in (53a, b), (54b, c) und (55d, e, f, g) umzukehren.

und für Schwingungen mit $l_t = 0$

$$(\gamma)\begin{matrix}[v],[m],v_t,m_t\\ [v],[m],v_t+1,m_t+1\end{matrix} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\xi_t}\right)_0 \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu_t\nu_t}}\sqrt{v_t+1}, \quad (55\,b)$$

$$(\gamma)\begin{matrix}[v],[m],v_t,m_t\\ [v],[m],v_t-1,m_t-1\end{matrix} = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\xi_t}\right)_0 \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu_t\nu_t}}\sqrt{v_t}. \quad (55\,c)$$

$\nu_t$ und $\mu_t$ sind Frequenz und reduzierte Masse der Eigenschwingung $t$. Die Intensität der unverschobenen Streustrahlung und der Linien der totalsymmetrischen Schwingungen wird somit unabhängig von den Quantenzahlen $m_t$. Bei Schwingungen mit $l_t \neq 0$ gilt für $\lambda' + \mu' > 0$:

$$(\alpha_{\lambda'\mu'})\begin{matrix}[v],[m],v_t,m_t\\ [v],[m],v_t+1,m_t+1\end{matrix} = \left(\frac{\partial\alpha_{\lambda'\mu'}}{\partial\xi_t}\right)_0 \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu_t\nu_t}}\sqrt{v_t+m_t+2}, \quad (55\,d)$$

$$(\alpha_{\lambda'\mu'})\begin{matrix}[v],[m],v_t,m_t\\ [v],[m],v_t-1,m_t+1\end{matrix} = \left(\frac{\partial\alpha_{\lambda'\mu'}}{\partial\xi_t}\right)_0 \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu_t\nu_t}}\sqrt{v_t-m_t}, \quad (55\,e)$$

und für $\lambda' + \mu' < 0$:

$$(\alpha_{\lambda'\mu'})\begin{matrix}[v],[m],v_t,m_t\\ [v],[m],v_t+1,m_t-1\end{matrix} = \left(\frac{\partial\alpha_{\lambda'\mu'}}{\partial\xi_t}\right)_0 \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu_t\nu_t}}\sqrt{v_t-m_t+2}, \quad (55\,f)$$

$$(\alpha_{\lambda'\mu'})\begin{matrix}[v],[m],v_t,m_t\\ [v],[m],v_t-1,m_t-1\end{matrix} = \left(\frac{\partial\alpha_{\lambda'\mu'}}{\partial\xi_t}\right)_0 \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu_t\nu_t}}\sqrt{v_t+m_t}. \quad (55\,g)$$

Man sieht also, daß die Matrixelemente von den Quantenzahlen, die sich nicht ändern, unabhängig sind und im übrigen für alle Werte von $v_t$, $m_t$ den gemeinsamen Faktor $(\partial\alpha_{\lambda'\mu'}/\partial\xi_t)_0$ besitzen. Außerdem gilt wegen der Äquivalenz von Rechts- und Linksdrehung:

$$\left|\left(\frac{\partial\alpha_{\lambda'\mu'}}{\partial\xi_t}\right)\right| = \left|\left(\frac{\partial\alpha_{-\lambda'-\mu'}}{\partial\xi_t}\right)_0\right|. \quad (56)$$

Die Intensitäten erhält man durch Einsetzen von (55) in (49), wobei noch über die Entartung $K, [m]; -K, [-m]$ zu summieren ist; diese Summation ergibt wegen (56) und der Beziehung $b^{J}_{J',K}{}^{K}_{K'} = b^{J}_{J',-K}{}^{-K}_{-K'}$ nur eine Multiplikation mit dem Faktor 2. Da für $p > 3$ für einen bestimmten Schwingungsübergang entweder nur die Komponenten $\lambda' + \mu' = 0$ oder $\lambda' + \mu' = \pm 1$, oder aber $\lambda' + \mu' = \pm 2$ von Null verschieden sind, ist wegen (55) und (56) die Intensität aller Rotationslinien einer Schwingungsbande durch eine einzige Molekülkonstante bestimmt. Man kann für diese die Anisotropie des Tensors $(\partial\alpha/\partial\xi_t)_0$ einführen. Nur für die totalsymmetrische Schwingung wird diese Größe identisch mit $(\partial\gamma/\partial\xi_t)_0$. Für $p = 3$ hingegen sind, wie bereits erwähnt, für den hier vorhandenen, entarteten Schwingungstyp

sowohl die Komponenten $\lambda' + \mu' = \pm 1$ als auch $\lambda' + \mu' = \pm 2$ von 0 verschieden. Die Intensitätsverteilung in den Banden wird daher hier durch zwei unabhängige Konstanten bestimmt.

Sind neben der $p$-zähligen Achse noch andere Symmetrieelemente vorhanden, so wird dadurch für $p > 3$ an der Rotationsstruktur nichts geändert, da höchstens die einzige für jede Schwingung noch vorhandene Konstante verschwinden kann, so daß die Intensität der betreffenden Bande 0 wird, wie dies im einzelnen aus der Tabelle von II. zu entnehmen ist. Für $p = 3$ hingegen kann der Fall eintreten, daß eine der beiden Konstanten wegen der zusätzlichen Symmetrie verschwindet und dadurch die Rotationsstruktur einfacher wird. Ein Beispiel hierfür diskutieren wir in § 7.

Schließlich kann die Gleichheit zweier Trägheitsmomente anstatt durch eine $p$-zählige Achse auch durch eine $p$-zählige Drehspiegelachse bedingt werden. Die Schwingungen zerfallen auch hier in die durch $l$ charakterisierten Typen. Die Auswahlregel für den Grundton lautet:

$$\lambda' + \mu' = \frac{l_t (m_t' - m_t)}{1 + \frac{p}{2}}, \quad \Delta m_t = \pm 1, \tag{57}$$

wobei $p$ immer gerade ist. Ebenso wie bei der $p$-zähligen Achse sind somit auch hier die Komponenten $\lambda' + \mu' = 0$ nur für $l_t = 0$, die Komponenten $\lambda' + \mu' = \pm 2$ nur für $l_t = 2$ von 0 verschieden. Die Komponenten $\lambda' + \mu' = \pm 1$ hingegen erscheinen hier nicht für $l_t = 1$, sondern für $l_t = 1 + p/2$. Die Rotationsstruktur der einzelnen Banden ist wieder durch (55) und (49) bestimmt. Für $p = 6$ ist der gleiche Sachverhalt gegeben wie oben für $p = 3$, da hier die Werte $l = 2$ und $l = 4 \equiv -2$ identischen Typen entsprechen.

### *§ 5. Rotator. Kugelkreisel.*

Für lineare Moleküle ist das Trägheitsmoment um die Achse 0, daher ist $L = 0$, und der Drehimpuls um die Achse ist gleich dem Drehimpuls der Oszillation[1])

$$K = \sum_t{}' m_t.$$

Es gibt nur Schwingungen mit $l = 0$ und $l = 1$. Für die ersteren ist $\lambda' + \mu' = 0$, für die letzteren $\lambda' + \mu' = 1$. Die Intensität ist wieder

[1]) Es läßt sich zeigen, daß für das lineare Molekül alle Größen $\zeta_t$ in (50) gleich 1 werden.

durch (49) und (55) bestimmt, mit dem Unterschied, daß die Komponenten $\lambda' + \mu' = \pm 2$ und die ihnen entsprechenden Zweige nicht auftreten.

Befindet sich das Molekül im Grundzustand der Oszillation (und handelt es sich außerdem um einen $\Sigma$-Zustand), so verschwindet der Drehimpuls, daher ist $K = 0$ und man erhält nach (49), (55) und Tabelle 2:

$$I(J \to J') = \frac{64\pi^4}{9c^3}(\nu + \nu_{s'}^{s})^4 (2J+1)\, e^{\frac{-J(J+1)B}{kT}} \omega_{J'}^{J} \mathfrak{E}^2, \tag{58}$$

dabei ist für die Banden $l = 0$

$$\left.\begin{aligned}
\omega_J^J &= \frac{3}{2} b_{J,0}^{J,0} \frac{4}{9} \frac{h}{8\pi^2 \mu_t \nu_t} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \xi_t}\right)_0^2 \\
&= \frac{2}{3} \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \frac{h}{8\pi^2 \mu_t \nu_t} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \xi_t}\right)_0^2, \\
\omega_{J+1}^J &= 0, \\
\omega_{J+2}^J &= \frac{3}{2} b_{J+2,0}^{J,0} \frac{4}{9} \frac{h}{8\pi^2 \mu_t \nu_t} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \xi_t}\right)_0^2 \\
&= \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+1)(2J+3)} \frac{h}{8\pi^2 \mu_t \nu_t} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \xi_t}\right)_0^2,
\end{aligned}\right\} \tag{59a}$$

und für die Banden $l = 1$

$$\left.\begin{aligned}
\omega_J^J &= 2 b_{J,1}^{J,0} \frac{h}{4\pi^2 \mu_t \nu_t} \left|\left(\frac{\partial \alpha_{01}}{\partial \xi_t}\right)_0\right|^2 \\
&= \frac{3}{(2J-1)(2J+3)} \frac{h}{4\pi^2 \mu_t \nu_t} \left|\left(\frac{\partial \alpha_{01}}{\partial \xi_t}\right)_0\right|^2, \\
\omega_{J+1}^J &= 2 b_{J+1,1}^{J,0} \frac{h}{4\pi^2 \mu_t \nu_t} \left|\left(\frac{\partial \alpha_{01}}{\partial \xi_t}\right)_0\right|^2 \\
&= \frac{J}{2J+1} \frac{h}{4\pi^2 \mu_t \nu_t} \left|\left(\frac{\partial \alpha_{01}}{\partial \xi_t}\right)_0\right|^2, \\
\omega_{J+2}^J &= 2 b_{J+2,1}^{J,0} \frac{h}{4\pi^2 \mu_t \nu_t} \left|\left(\frac{\partial \alpha_{01}}{\partial \xi_t}\right)_0\right|^2 \\
&= 2 \frac{(J+1)(J+3)}{(2J+1)(2J+3)} \frac{h}{4\pi^2 \mu_t \nu_t} \left|\left(\frac{\partial \alpha_{01}}{\partial \xi_t}\right)_0\right|^2.
\end{aligned}\right\} \tag{59b}$$

Für $J' = J$ ist $I(J \to J')$ noch über $J$ zu summieren. Für die Banden $l = 0$ verschwinden die $P$- und $R$-Zweige. Sie treten jedoch auf, falls der Ausgangszustand nicht der Grundzustand, sondern ein Zustand ist, in dem entartete Schwingungen angeregt sind.

Für die Banden $l = 1$ wird, wie man aus (59b) sieht, der $Q$-Zweig außerordentlich schwach. Für die Rayleighlinie und ihre Rotationsstruktur gelten die Formeln (59a), wenn $\frac{h}{8\pi^2 \mu_t \nu_t}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \xi_t}\right)^2$ durch $\gamma_0$ ersetzt wird.

Für zweiatomige Moleküle gelten ebenfalls die Formeln (59a). Ein Vergleich mit den von Manneback (l. c.) für diesen Fall abgeleiteten Ausdrücken gibt Übereinstimmung bis auf die Formeln für den $Q$-Zweig. Hier erhält Manneback für die parallel zum einfallenden Licht polarisierte Intensität den richtigen Faktor[1]) $\frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)}$, für die senkrecht polarisierte Intensität dagegen eine andere $J$-Abhängigkeit, nämlich $\frac{J(J+1)}{(2J+1)^2}$, was wohl ein Rechenfehler sein dürfte. Einige Beispiele für die linearen mehratomigen Moleküle diskutieren wir in § 7.

Beim Kugelkreisel ($C = A$) wird die Rotationsenergie $\frac{h^2}{8\pi^2 A} J(J+1)$; sie ist also nur von der Quantenzahl $J$, nicht aber von $K$ abhängig. Es fallen somit alle Frequenzen zusammen, die zwar zu verschiedenen Übergängen $K \to K'$, aber zum gleichen Übergang $J \to J'$ gehören. Um die Intensität der Linien zu erhalten, muß man folglich außer wie gewöhnlich über $M$ und $M'$ noch über $K$ und $K'$ summieren. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (37) und (41), welch letztere man als doppelte Summe über $K$ und $K'$ auffassen kann, die sich nur wegen der Auswahlregel auf eine einfache Summe reduziert, erhält man:

$$\sum_{KK'} G_{1'', J, K}^{1', J', K'} = \frac{1}{5}(2J+1)(2J'+1)\left[\frac{3}{2}\left|(\alpha_{00})_{1''}^{1'}\right|^2 + 2\,(\alpha_{01})_{1''}^{1'\,2}\right.$$
$$\left. + 2\left|(\alpha_{0-1})_{1''}^{1'}\right|^2 + (\alpha_{11})_{1''}^{1'\,2} + (\alpha_{-1-1})_{1''}^{1'\,2}\right]$$
$$= \frac{1}{5}(2J+1)(2J'+1)\sum_{\lambda'\mu'}\left|(\alpha_{\lambda'\mu'})_{1''}^{1'}\right|^2 = \frac{2}{15}(2J+1)(2J'+1)[\gamma^2]_{1''}^{1'}. \quad (60)$$

$[\gamma^2]_{1''}^{1'}$ ist das Quadrat der Anisotropie des Tensors $(\alpha_{\lambda'\mu'})_{1''}^{1'}$. Für $J + J' < 2$ sind diese Formeln wieder ungültig. Diese Übergänge sind genau wie bei dem symmetrischen Kreisel verboten[2]).

---

[1]) Er ist bei Manneback auf etwas kompliziertere Weise geschrieben.

[2]) Man kann (60) noch auf eine andere Weise ableiten; zu diesem Zweck muß man nur bedenken, daß für das körperfeste Koordinatensystem im Kugelkreisel alle Lagen äquivalent sind. Nun kann man durch Mittelung über die Lagen $\varkappa'$ des körperfesten Koordinatensystems eine zu (7) bzw. (8) analoge Formel gewinnen, wobei in der Ableitung $M$ durch $K$ und das raumfeste Koordinatensystem durch das körperfeste Koordinatensystem zu ersetzen ist. Hierauf bildet man die Invarianten der körperfesten Polarisierbarkeit und bekommt eine zum Summensatz (28) genau analoge Formel, die wieder zu (60) führt. Ähnlich kann man auch den Summensatz (41) anstatt durch explizite Summation direkt erhalten, indem man die Summe über $K$ in eine Summe über $\lambda' + \mu'$ verwandelt.

(60) zeigt, daß bei dem Kugelkreisel die Rotationsstruktur nur von der einen Größe $[\gamma^2]^V_{V'}$ abhängt. Es gibt also hier nur zwei Möglichkeiten: 1. Bei der Rayleighstreuung und bei den totalsymmetrischen Schwingungen verschwindet $[\gamma^2]^V_{V'}$ und es bleibt nur die von der Spurstreuung herrührende Linie, die keine Rotationsstruktur zeigt. 2. Bei den nicht totalsymmetrischen im Ramaneffekt erlaubten Übergängen bekommt man stets die durch (60) gegebene Rotationsstruktur unabhängig von der speziellen Symmetrieeigenschaft der Schwingung.

Beim Kugelkreisel spielt die Wechselwirkung der Oszillation und Rotation eine ebenso große Rolle wie beim symmetrischen Kreisel. Man erhält die Aufspaltung der Energieniveaus, indem man in $E_{\text{rot}}$ $J$ durch den Drehimpuls der reinen Rotation $I$ ersetzt, der sich aus $J$ und dem Drehimpuls der Oszillation vektoriell zusammensetzt. Ein Beispiel für diese Verhältnisse diskutieren wir in § 7.

### *§ 6. Struktur der unaufgelösten Banden.*

Für die Mehrzahl der mehratomigen Moleküle sind die Trägheitsmomente zu klein, als daß eine Auflösung in einzelne Linien möglich wäre, und es wird bloß eine Verbreiterung der unverschobenen und der Schwingungslinien beobachtet. Um unsere Formeln auf diesen Fall anzuwenden, hat man in ihnen $B \ll kT$, $B\beta \ll kT$ zu setzen[1]). Wir beschränken uns im folgenden auf die Diskussion der Struktur der unverschobenen Linie, die ebenso auch für die totalsymmetrischen Schwingungen gilt. Hier ist die Intensität $F$ der Linie $J \to J'$, die wir in Bruchteilen der Intensität der gesamten mit dem Schwingungsübergang $V \to V$ bzw. $V \to V'$ verbundenen Anisotropiestreuung ausdrücken, nach (32), (49) und Tabelle 2[2]) im $S$-Zweig $J \to J+2$:

$$F_S = \frac{3}{2S} \frac{e^{-\alpha J(J+1)}}{(J+1)(J+2)(2J+3)} \sum_K [(J+1)^2 - K^2][(J+2)^2 - K^2] e^{-\alpha\beta K^2}, \quad (61\,a)$$

[1]) Über den Fall $\beta = \infty$ (Rotator) vgl. Anm. S. 33.

[2]) Nach den Ausführungen des § 4 über die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation wäre in (62) im Exponenten der $e$-Potenz nicht $K^2$, sondern $L^2$ zu setzen. Der Unterschied ist aber belanglos, wenn die Anzahl der angeregten Rotationsquanten groß ist gegen die Anzahl der angeregten Schwingungsquanten, wie dies den experimentellen Bedingungen im allgemeinen entspricht. Bloß für den Grenzübergang zum Rotator ist der Unterschied wesentlich. Hier hat man im Exponenten $K^2$ durch das für den Rotator stets verschwindende $L^2$ zu ersetzen.

im $R$-Zweig $J \to J+1$:

$$F_R = \frac{3}{S} \frac{e^{-\sigma J(J+1)}}{J(J+1)(J+2)} \sum_K K^2[(J+1)^2 - K^2] e^{-\sigma\beta K^2}, \tag{61b}$$

im $Q$-Zweig $J \to J$:

$$c_Q = \sum_J F_Q = \frac{1}{S} \sum_J \frac{(2J+1) e^{-\sigma J(J+1)}}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \sum_K [J(J+1) - 3K^2]^2 e^{-\sigma\beta K^2}, \tag{61c}$$

im $P$-Zweig $J \to J-1$:

$$F_P = \frac{3}{S} \frac{e^{-\sigma J(J+1)}}{(J-1)J(J+1)} \sum_K K^2[J^2 - K^2] e^{-\sigma\beta K^2}, \tag{61d}$$

im $O$-Zweig $J \to J-2$:

$$F_O = \frac{3}{2S} \frac{e^{-\sigma J(J+1)}}{(J-1)J(2J-1)} \sum_K [(J-1)^2 - K^2][J^2 - K^2] e^{-\sigma\beta K^2}. \tag{61e}$$

$S$ ist die Zustandssumme des symmetrischen Kreisels, außerdem ist

$$\sigma = \frac{B}{kT}, \qquad \beta = \frac{A}{C} - 1. \tag{62}$$

$\beta$ kann von $\infty$ (Rotator) bis $-0{,}5$ (ebenes Molekül) variieren. Für den Kugelkreisel ist $\beta = 0$. Zum $Q$-Zweig trägt außer (61c) noch die Spurstreuung bei.

Wir betrachten nun in allen Rotationszweigen mit Ausnahme des $Q$-Zweigs an Stelle der Intensität der einzelnen Linien die Intensität des Zweiges im Frequenzbereich zwischen $\nu_R$ und $\nu_R + \mathrm{d}\,\nu_R$

$$F(\nu_R)\,\mathrm{d}\,\nu_R = \sum_{\nu_R}^{\nu_R + \mathrm{d}\nu_R} F(J \to J'); \tag{63}$$

wobei der Zusammenhang zwischen $\nu_R = \nu_{J'}^{J}$ und $J$ für die einzelnen Zweige durch (42) gegeben ist. Ferner führen wir, um die Spektren besser vergleichbar zu machen, an Stelle von $\nu_R$ und $F$ die Größen

$$x = \frac{\nu_R}{\sqrt{kT \cdot B}} = \nu_R \frac{\sqrt{\sigma}}{B}, \quad f(x) = F(\nu) \sqrt{kT \cdot B} = F(\nu) \frac{B}{\sqrt{\sigma}} \tag{64}$$

ein. Hierauf entwickeln wir $f$ nach $\sqrt{\sigma}$.

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} \sqrt{\sigma} + \cdots \tag{65}$$

Für die Koeffizienten erhält man, indem man die Summe über $K$ durch ein Integral ersetzt und auch die dadurch bedingten Korrektionsglieder nach Potenzen von $\sqrt{\sigma}$ ordnet, nach etwas umständlicher Rechnung[1]):

$$f_0^{(0)} = f_S^{(0)} = \frac{3\sqrt{1+\beta}}{16\sqrt{\pi}}\left[\left(\frac{x\sqrt{\pi}}{4\beta^{1/2}} - \frac{4\sqrt{\pi}}{x\beta^{3/2}} + \frac{48\sqrt{\pi}}{x^3\beta^{5/2}}\right)\Phi\left(\frac{x}{4}\beta^{1/2}\right) + \left(\frac{1}{\beta} - \frac{24}{x^2\beta^2}\right)e^{-\frac{x^2}{16}\beta}\right]e^{-\frac{x^2}{16}}, \quad (66a)$$

$$f_P^{(0)} = f_R^{(0)} = \frac{3\sqrt{1+\beta}}{2\sqrt{\pi}}\left[\left(\frac{\sqrt{\pi}}{x\beta^{3/2}} - \frac{6\sqrt{\pi}}{x^3\beta^{5/2}}\right)\Phi\left(\frac{x}{2}\beta^{1/2}\right) + \frac{6}{x^2\beta^2}e^{-\frac{x^2}{4}\beta}\right]e^{-\frac{x^2}{4}}. \quad (66b)$$

Dabei ist $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}dx$

$$f^{(1)} = \tfrac{1}{2}xf^{(0)}. \quad (67)$$

Die Formel für den $Q$-Zweig geben wir später.

Die Größen $f^{(0)}$ stellen die klassische Näherung dar; hier ist die Intensität symmetrisch zum $Q$-Zweig. In den Fig. 1a bis 1f ist die Intensitätsverteilung für eine Reihe spezieller Werte von $\beta$ ($\beta = -0{,}5$ ebener Fall, $\beta = 0$ Kugelkreisel, $\beta = 1, 3, 9$; $\beta = \infty$ Rotator) gezeichnet. Die gestrichelten Kurven geben die klassische Intensität der einzelnen Zweige, die stark ausgezogene Kurve deren Summe. Die Variablen $f$ und $x$ sind durch (64) und (63) so bestimmt, daß, solange man sich auf die klassische Näherung beschränkt, diese für alle Werte des Trägheitsmoments $A$ und der Temperatur durch *eine* Kurve dargestellt wird. Für die quantentheoretische Näherung ist dies nicht mehr möglich. Sie ist in den Figuren für $\sigma = 0{,}01$ eingezeichnet.

Zur Diskussion der Figuren betrachten wir zunächst das Verhalten der einzelnen Zweige für den klassischen Grenzfall. Für $\beta = -0{,}5$ (ebener Fall) ist der $P$-Zweig der intensivere. (Das Verhältnis der Gesamtintensität des $P$- und $O$-Zweiges ist 1,32, wie unten berechnet wird.) Für wachsendes $\beta$ sinkt die Intensität des $P$-Zweiges, die des $O$-Zweiges steigt an, für $\beta = 0$ (Kugelkreisel) werden beide Zweige gleich intensiv, und für $\beta = \infty$ verschwindet schließlich der $P$-Zweig. Die Breite beider Zweige nimmt mit

[1]) Die Umformung der Summe in ein Integral ist nur dann möglich, wenn nicht nur $\sqrt{\sigma} \ll 1$, sondern auch $\sqrt{\sigma\beta} \ll 1$ ist. Die letztere Bedingung enthält nur dann eine weitere Einschränkung, wenn $\beta \gg 1$ ist; ist sie nicht erfüllt, so werden die obigen Formeln ungültig, man kann aber zeigen, daß die Abweichungen für beliebige $\sqrt{\beta\sigma}$ nicht größer als $1/\beta$ werden. Hieraus folgt insbesondere, daß für den Rotator ($\beta = \infty$) der Grenzübergang $\beta \to \infty$ in den obigen Formeln die richtigen Resultate liefert, obwohl die Bedingung $\sqrt{\beta\sigma} \ll 1$ nicht erfüllt ist.

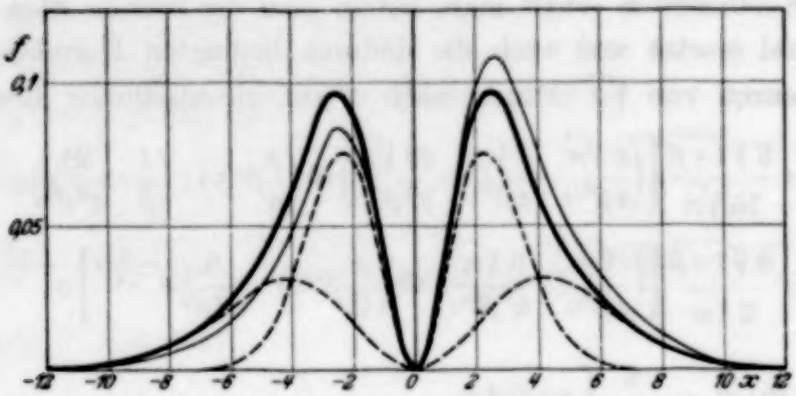



Fig. 1a. $\beta = -0{,}5 \left(\frac{C}{A} = 2;\ \text{ebener Fall}\right)$.

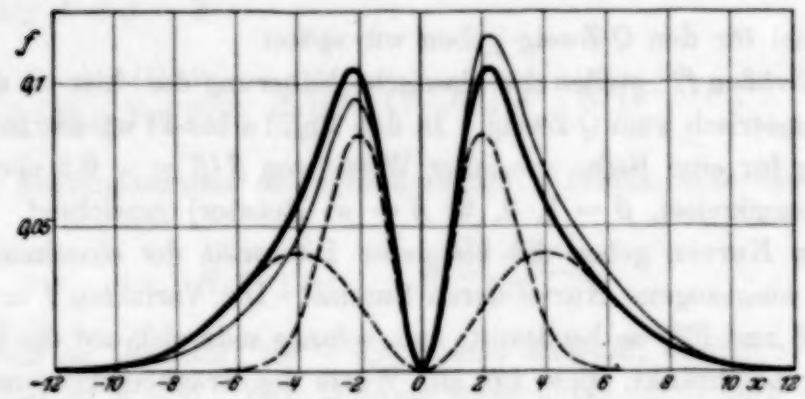



Fig. 1b. $\beta = 0 \left(\frac{C}{A} = 1;\ \text{Kugelkreisel}\right)$.

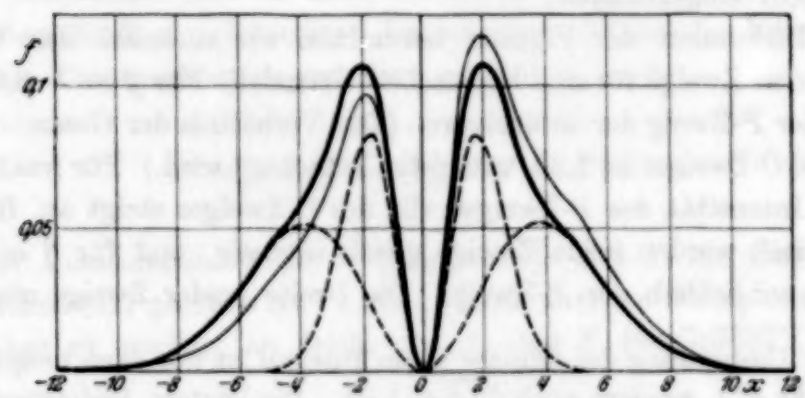



Fig. 1c. $\beta = 1 \left(\frac{C}{A} = 0{,}5\right)$.

Fig. 1a bis 1f. Intensitätsverlauf
------ Intensität der einzelnen Zweige für $\sigma = 0$, ——— Gesamtintensität
(Um von den in den Figuren benutzten, im Text definierten Einheiten $f$ und $x$ zu den mit $\sqrt{B\,k\,T}$ zu multiplizieren.

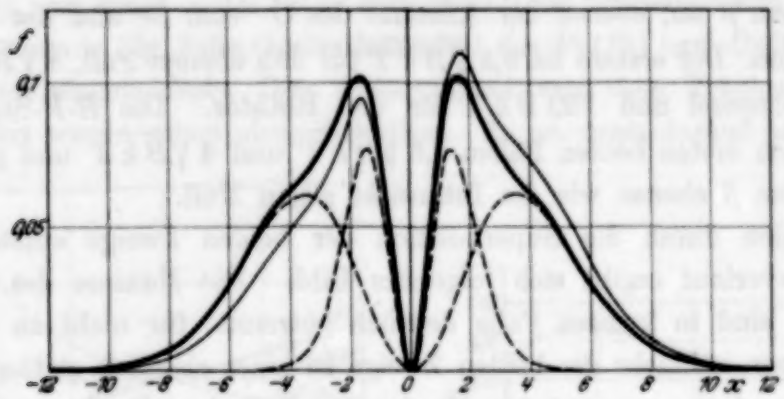



Fig. 1 d. $\beta = 3 \left(\frac{C}{A} = 0{,}25\right)$.

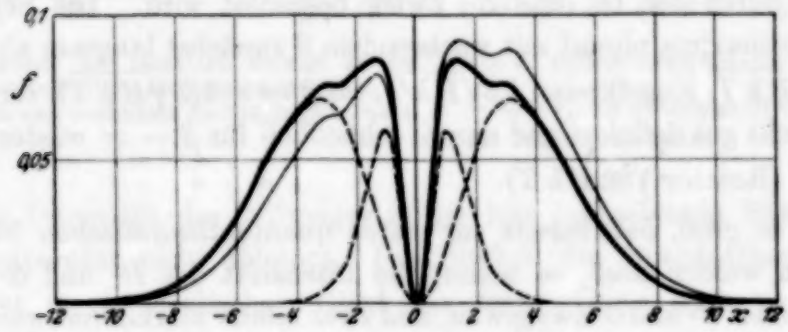



Fig. 1 e. $\beta = 9 \left(\frac{C}{A} = 0{,}1\right)$.

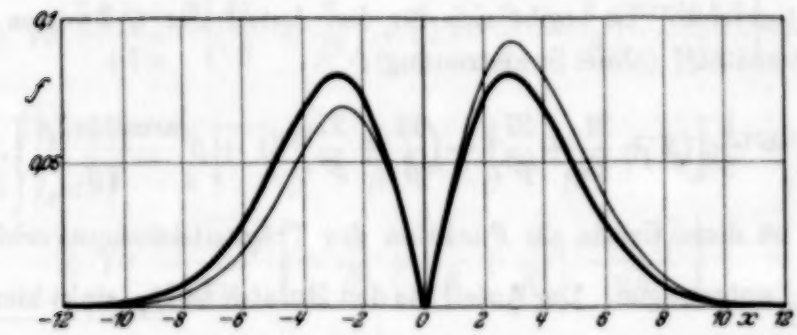



Fig. 1 f. $\beta = \infty \left(\frac{C}{A} = 0;\ \text{Rotator}\right)$.

**im Rotationsspektrum.**

**für $\sigma = 0$ (klassischer Grenzfall), ——— Gesamtintensität für $\sigma = 0{,}01$.**
**üblichen Einheiten von relativer Intensität und Frequenz überzugehen, ist die Abszisse die Ordinate durch $\sqrt{B\,k\,T}$ zu dividieren.)**

wachsendem $\beta$ ab, ebenso der Abstand des $O$- vom $S$- und des $P$- vom $R$-Maximum. Der erstere ist $8{,}5\sqrt{B\,k\,T}$ für den ebenen Fall, $8\sqrt{B\,k\,T}$ für den Kugelkreisel und $\sqrt{32\,B\,k\,T}$ für den Rotator. Die $R$-$P$-Separation wird in den ersten beiden Fällen $4{,}6\sqrt{B\,k\,T}$ und $4\sqrt{B\,k\,T}$ und geht mit wachsendem $\beta$ ebenso wie die Intensität gegen Null.

Für den durch die Superposition der beiden Zweige entstehenden Intensitätsverlauf ergibt sich folgendes Bild. Die Maxima des $P$- und $O$-Zweiges sind in keinem Falle deutlich getrennt; für nicht zu große $\beta$ verschmelzen vielmehr die beiden Zweige zu einer ziemlich glatten Kurve mit einem relativ ausgeprägten Maximum. Von dem Punkte an, wo die beiden Maxima einander annähernd gleich werden (etwa $\beta = 5$), wird der Verlauf in der Nähe derselben ein unregelmäßiger, bis schließlich bei weiterer Annäherung an den linearen Fall die Intensität im wesentlichen nur noch durch den $O$- (und $S$-) Zweig bestimmt wird. Die Separation der Gesamtmaxima nimmt mit wachsendem $\beta$ zunächst langsam ab (ebener Fall $5{,}1\sqrt{B\,k\,T}$, Kugelkreisel $4{,}5\sqrt{B\,k\,T}$, für $\beta = 3$ $3{,}2\sqrt{B\,k\,T}$), für größere $\beta$ ist sie nicht gut definiert und nimmt schließlich für $\beta \to \infty$ wieder größere Werte an (Rotator $\sqrt{32\,B\,k\,T}$).

Ist $\sigma$ so groß, daß bereits zur ersten quantentheoretischen Näherung geschritten werden muß, so nimmt die Intensität des $R$- und $S$-Zweiges auf Kosten des $P$- und $O$-Zweiges zu, und zwar relativ stärker mit wachsender Entfernung vom $Q$-Zweig. Dadurch wird auch die Lage der Maxima relativ zum $Q$-Zweig etwas asymmetrisch. Die Summe der zu den Werten $x$ und $-x$ gehörenden Intensitäten bleibt aber in dieser Näherung unverändert.

Um die Gesamtintensität der einzelnen Zweige zu erhalten, muß man über $x$ integrieren. Es ergibt sich für den Anteil des $Q$-Zweiges an der Gesamtintensität[1]) (ohne Spurstreuung):

$$c_Q = \frac{1}{8}\left[\left(2 + \frac{21}{\beta} + \frac{27}{\beta^2}\right) - \left(\frac{12}{\beta} + \frac{27}{\beta^2}\right)\sqrt{1+\beta}\,\frac{\operatorname{arsinh}\sqrt{\beta}}{\sqrt{\beta}}\right], \qquad (68)$$

In Fig. 2 ist diese Größe als Funktion des Trägheitsmomentverhältnisses $\frac{C}{A} = \frac{1}{1+\beta}$ aufgetragen. Der Anteil für den Rotator ist $^1/_4$, sinkt hierauf mit wachsendem $\frac{C}{A}$ schnell ab, geht durch ein Minimum, wird für den Kugel-

[1]) Der $Q$-Zweig ist in den Figuren nicht eingetragen, da er in der hier benutzten Näherung in eine Linie zusammenfällt (in Wirklichkeit wird er durch Anharmonizität und andere Ursachen etwas aufgespalten), deren maßstäblich richtige Darstellung nicht möglich ist.

kreisel $^1/_5$ und steigt weiter bis zu dem Wert 0,254 für den ebenen Fall[1]). Es ist außerdem in Fig. 2 die Gesamtintensität des $P$- ($R$-) bzw. $O$- ($S$-) Zweiges gestrichelt eingezeichnet. Ihre Abhängigkeit von dem Trägheitsmomentverhältnis wurde schon oben diskutiert. Es sei noch darauf hingewiesen,

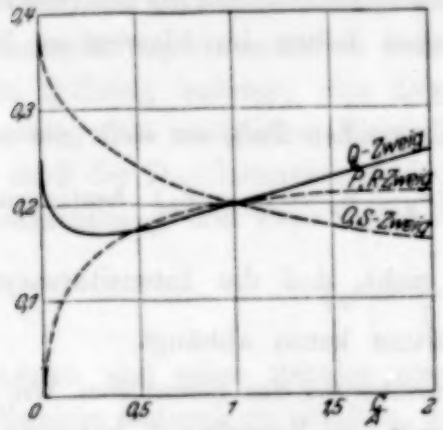



Fig. 2. Anteil der einzelnen Zweige an der Gesamtintensität der Anisotropiestreuung in Abhängigkeit vom Verhältnis der Trägheitsmomente (für $\alpha = 0$).

Fig. 3. Intensitätsasymmetrie $\frac{1}{\sqrt{\sigma}}(c_R + c_S - c_O - c_P)$ in Abhängigkeit vom Verhältnis der Trägheitsmomente.

daß die Intensität des $Q$-Zweiges in der hier betrachteten Näherung von der Temperatur nicht abhängt. Der Einfluß der Quantentheorie äußert sich erst im quadratischen Glied der Entwicklung nach $\sqrt{\sigma}$. Für die übrigen Zweige erhält man:

$$\left.\begin{aligned} c_S &= \int f_S \, dx \\ c_O &= \int f_O \, dx \end{aligned}\right\} = \frac{3}{16}\left[\left(2 + \frac{5}{\beta} + \frac{3}{\beta^2}\right) - \left(\frac{4}{\beta} + \frac{3}{\beta^2}\right)\sqrt{1+\beta}\,\frac{\operatorname{arcsinh}\sqrt{\beta}}{\sqrt{\beta}}\right]$$

$$\pm \sqrt{\sigma}\,\frac{3\sqrt{1+\beta}}{4\sqrt{\pi}}\left[\left(\frac{1}{\beta} + \frac{3}{\beta^2}\right) + \left(1 - \frac{2}{\beta} - \frac{3}{\beta^2}\right)\frac{\operatorname{arctg}\sqrt{\beta}}{\sqrt{\beta}}\right] + \cdots \qquad (69)$$

$$\left.\begin{aligned} c_R &= \int f_R dx \\ c_P &= 0 \int f_P dx \end{aligned}\right\} = \frac{3}{4}\left[-\left(\frac{3}{\beta} + \frac{3}{\beta^2}\right) + \left(\frac{2}{\beta} + \frac{3}{\beta^2}\right)\sqrt{1+\beta}\,\frac{\operatorname{arcsinh}\sqrt{\beta}}{\sqrt{\beta}}\right]$$

$$\pm \sqrt{\sigma}\,\frac{3\sqrt{1+\beta}}{2\sqrt{\pi}}\left[-\frac{3}{\beta^2} + \left(\frac{1}{\beta} + \frac{3}{\beta^2}\right)\frac{\operatorname{arctg}\sqrt{\beta}}{\sqrt{\beta}}\right] + \cdots \qquad (70)$$

[1]) Es sei hier ein Fehler in einer Note des einen von uns richtiggestellt (G. Placzek, Nature **128**, 410, 1931), in der dieser Anteil als von $\beta$ unabhängig zu 1 : 5 angegeben wurde (die Zahl ist außerdem durch einen Druckfehler entstellt). Dieses ist aber nur für die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten richtig, die mit der Intensität nur im Falle des Kugelkreisels identisch ist, da in den übrigen Fällen die Besetzungszahl auch für beliebig hohe Temperatur berücksichtigt werden muß.

Das obere Vorzeichen gilt für den $S$- bzw. $R$-Zweig, das untere für den $O$- bzw. $P$-Zweig. Die Summe der Intensitäten des $R$- und $P$-, bzw. des $S$- und $O$-Zweiges ist von der Temperatur unabhängig. Auch dieses Resultat wird bei Berücksichtigung von höheren Näherungen modifiziert. Der Verlauf von (69) und (70) für $\sigma = 0$ ist in Fig. 2 durch die gestrichelten Kurven dargestellt. Für den Kugelkreisel haben im klassischen Fall sämtliche Zweige die gleiche Intensität.

Fig. 3 zeigt die Abweichung vom klassischen Fall, sie stellt die Abhängigkeit der durch die Größe $\frac{1}{\sqrt{\sigma}}(c_R + c_S - c_O - c_P)$ bestimmten Intensitätsasymmetrie von $\frac{C}{A}$ dar. Man sieht, daß die Intensitätsasymmetrie von dem Trägheitsmomentverhältnis kaum abhängt.

Für den Vergleich der Rotationsverbreiterung der Streulinien, wie sie durch die Fig. 1a bis 1f dargestellt ist, mit dem Experiment, hat man in die Figuren noch die Intensitäten des $Q$-Zweiges, der aus dem Anteil (62c) und außerdem aus der durch $\frac{1}{3}[G^0]^V_{1'}$ gegebenen, linear polarisierten Spurstreuung besteht, einzutragen. Da die dem $Q$-Zweig entsprechende Linie, wie bereits erwähnt, stets etwas verbreitert ist, wird dadurch die Feststellung der Maxima der Rotationszweige erschwert. Sie sind bisher, abgesehen von den Fällen, in denen auch eine vollständige Auflösung in einzelne Linien erzielt werden konnte, bloß beim Acetylen[1]) beobachtet worden. In den übrigen Fällen dagegen ergab sich nur eine einfache Verbreiterung, da indessen die Separation der Maxima auch noch für große Trägheitsmomente recht beträchtlich sind, dürfte ihre Feststellung auch für schwerere Moleküle möglich sein, sofern hierzu geeignete experimentelle Bedingungen geschaffen werden. So z. B. könnte man in einer Anordnung mit definierten Polarisationsverhältnissen arbeiten, und die Intensität des $Q$-Zweiges durch einen senkrechtstehenden Nicol, der die Spurstreuung eliminiert, stark herabsetzen, wie dies schon von Barker[2]) vorgeschlagen wurde.

Eingehende quantitative Messungen der Streulinienverbreiterung in Flüssigkeiten wurden von Weiler[3]) ausgeführt. Weiler findet, daß die Intensität der unverschobenen Linie in großer Entfernung langsamer abfällt, als er nach einer unrichtigen theoretischen Formel erwartet. Der

---

[1]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **6**, 319, 1932.

[2]) E. F. Barker, Phys. Rev. **37**, 330, 1931.

[3]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **68**, 782, 1931; vgl. auch J. Cabannes u. P. Daure, C. R. **186**, 1533, 1928; W. Gerlach, Ann. d. Phys. **1**, 301, 1929; A. Carrelli u. J. J. Went, ZS. f. Phys. **76**, 236, 1932.

theoretische Intensitätsverlauf ist zwar ganz anders, als Weiler annimmt, doch bleibt sein Resultat auch beim Vergleich mit der richtigen Formel qualitativ bestehen. Dies dürfte mit der behinderten Rotation der Flüssigkeitsmoleküle im Zusammenhang stehen.

Raman und seine Schüler[1]) haben versucht, $c_Q$ durch Polarisationsmessungen experimentell zu bestimmen. Da die Spurstreuung, die nur zum $Q$-Zweig beiträgt, den Depolarisationsgrad Null, die Anisotropiestreuung (bei natürlicher Einstrahlung) den Depolarisationsgrad $^6/_7$ hat, so muß der Depolarisationsgrad des $Q$-Zweiges $\varrho_Q$ kleiner sein als der der Gesamtlinie $\varrho$, und zwar findet man leicht

$$\varrho_Q = \frac{c_Q \varrho}{1 - \frac{7}{6}(1 - c_Q)\varrho}. \tag{71}$$

Raman und seine Schüler glauben nun, den Depolarisationsgrad des $Q$-Zweiges dadurch zu erhalten, daß sie Polarisationsmessungen mit engem Spektrographenspalt vornehmen. Sie finden für lineare Moleküle eine kleinere Herabsetzung des Depolarisationsgrades, als dem Wert $c_Q = {}^1/_4$, der schon aus der Theorie von Manneback für zweiatomige Moleküle folgt, entsprechen würde. Die Frage, wie groß der Anteil der übrigen Rotationszweige ist, der bei der benutzten Spaltbreite noch als „$Q$-Zweig" mitgemessen wird, wird von den Autoren nicht diskutiert. Außerdem ist das hierbei benutzte Meßverfahren (Variation der Belichtungszeit), wie bereits oft betont worden ist, zur Erzielung quantitativer Resultate ungeeignet. Anders steht es mit den Messungen von Bhagavantam[2]) an den einzelnen Linien des $H_2$-Spektrums, die im folgenden Paragraphen diskutiert werden.

### *§ 7. Diskussion von Beispielen.*

Im folgenden besprechen wir das zu erwartende Rotations- und Rotationsschwingungsspektrum einiger einfacher Moleküle, sowie das bereits vorliegende, allerdings noch recht spärliche experimentelle Material.

*1. Zweiatomige Moleküle.* Vor kurzem hat Bhagavantam[2]) Messungen im Ramanspektrum des Wasserstoffs zur Prüfung der Mannebackschen Formeln mitgeteilt. Wir diskutieren nur jene Ergebnisse, die durch quantitative Intensitätsmessung mit Schwärzungsmarken gewonnen sind. Und zwar sind dies: a) Die Intensität einer Reihe von Rotationslinien; b) das Intensitätsverhältnis der $\perp$-Komponenten der Rotationslinie $V\colon 0 \to 0$, $J\colon 1 \to 3$ und des $Q$-Zweiges $V\colon 0 \to 0$ (unverschobene Linie); c) das Inten-

[1]) C. V. Raman u. S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **6**, 353, 1931; C. V. Raman u. S. Venkatesvaran, Nature **128**, 870, 1931.

[2]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **7**, 107, 1932.

sitätsverhältnis der $\perp$-Komponenten der Linien $V: 0 \to 1, J: 1 \to 3$ und $V: 0 \to 1, J: 1 \to 1$ (für die Schwingungslinie $0 \to 1$ fallen wegen der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation die Linien des $Q$-Zweiges nicht genau zusammen und können voneinander getrennt werden). Tabelle 3 zeigt die gemessenen Intensitäten der Rotationslinien für den Schwingungsübergang $0 \to 0$.

Tabelle 3. Intensitäten im Relationsspektrum von $H_2$.

| $J \to J'$ | Experimentell | Theoretisch |
|---|---|---|
| $0 \to 2$ | 0,67 | 0,67 |
| $2 \to 0$ | 0,13 | 0,12 |
| $1 \to 3$ | 2,0 | 2,1 |
| $3 \to 1$ | 0,13 | 0,12 |
| $2 \to 4$ | 0,30 | 0,32 |
| $4 \to 2$ | — | 0,006 |
| $3 \to 5$ | 0,21 | 0,23 |
| $4 \to 6$ | — | 0,010 |

Es besteht gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Dagegen stellt Bhagavantam für die Punkte b) und c) eine starke Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment fest[1]), die allerdings zum Teil auf den in § 6 erwähnten Fehler in den Mannebackschen *Formeln* beruht. Tabelle 4 zeigt den Vergleich nach Korrektion desselben. Man sieht, daß noch ein beträchtlicher Unterschied bestehen bleibt.

Tabelle 4.

| | | Experiment | Theorie |
|---|---|---|---|
| $V: 0 \to 0$ | $\frac{I_{1 \to 3}^{\perp}}{I_{Q}^{\perp}}$ | 0,43 | + 1,22 |
| $V: 0 \to 1$ | $\frac{I_{1 \to 3}^{\perp}}{I_{1 \to 1}^{\perp}}$ | 0,65 | — 1,50 |

[1]) Hierin und in den im vorigen Paragraphen erwähnten vermeintlichen Unstimmigkeiten sieht Bhagavantam eine Bestätigung der Überlegung über „Photonenspin" von Raman und Bhagavantam (Ind. Journ. Phys. **6**, 353, 1931). Diese geht von der Behauptung aus, daß die Auswahlregeln für den Streuprozeß in der klassischen Theorie und der Quantenmechanik von dem Rotationssinn der streuenden Moleküle unabhängig seien, während man bei einer korpuskularen Auffassung des Streuprozesses als Stoß zwischen „spinning photon" und Molekül eine solche Abhängigkeit erhält. Daher sei die klassische und Quantentheorie der Streustrahlung zu modifizieren. Hierzu ist zu bemerken, daß den beiden Möglichkeiten des Rechts- und Linksphotonenspins in einer korpuskularen Auffassung, sofern überhaupt die Anwendung des Begriffs

Eine unabhängige Wiederholung der äußerst schwierigen Messungen wäre daher von Interesse.

*2. Lineare Moleküle.* $CO_2$. Die Auflösung der Rotationsstruktur der Rayleighlinie ist Houston und Lewis[1]) gelungen. Sie finden die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 2$, wie sie durch (59a) für den Grundzustand verlangt wird. Wegen der Bosestatistik der Sauerstoffkerne sind nur die von Rotationszuständen mit geradem $J$ ausgehenden Linien vorhanden. Für den ersten angeregten Zustand der entarteten Schwingung ($\nu = 675$) ist bereits das Auftreten von $P$- und $R$-Zweigen zu erwarten. Überdies gibt es dann wegen des anderen Symmetriecharakters auch Rotationszustände mit ungeradem $J$ und die ihnen entsprechenden Linien. Die Intensität ist aber für diese bei Zimmertemperatur zur Beobachtung nicht ausreichend. Die Rotationsstruktur der totalsymmetrischen Schwingungslinie wäre die gleiche wie die der unverschobenen Linie, ist aber noch nicht aufgelöst worden. Die nicht totalsymmetrischen Schwingungen sind verboten.

$N_2O$. Nach Plyler und Barker[2]) hat das Molekül die Struktur N—N—O. Zum Unterschied von $CO_2$ fehlt das Symmetriezentrum, es sind daher sämtliche Schwingungen erlaubt. Interessant ist die zu erwartende Rotationsstruktur der der entarteten Schwingung entsprechenden Linie, da hier nach (59b) der $Q$-Zweig praktisch verschwindet und somit die Linienform eine ganz andere wäre als bei den übrigen Linien.

$C_2H_2$. Es sind zwei $\parallel$- und eine $\perp$-Schwingung erlaubt. Die Struktur der ersteren und der unverschobenen Linie ist wie bei $CO_2$, die der letzteren analog der entarteten Schwingung von $N_2O$. Anders ist nur der Intensitätswechsel. Für sämtliche vom Grundzustand ausgehende Banden sind die Linien mit geradem $J$ schwach, mit ungeradem $J$ stark. (Das Verhältnis der Gewichte ist 1 : 3.) Für die angeregten Niveaus sind die Verhältnisse verwickelter, die Gewichte sind von Dennison angegeben worden. Versuche zur Auflösung liegen nicht vor.

Es sei noch über den Intensitätswechsel bei linearen Molekülen im Grundzustand im allgemeinen bemerkt, daß er immer dann auftreten

„Photonenspin" sinnvoll sein soll, die Zerlegung des einfallenden Lichtes in rechts- und links-zirkulare Komponenten in der wellenmäßigen Beschreibung entsprechen muß. Für zirkular polarisiertes Licht aber ist die erste Behauptung der indischen Autoren unrichtig. Es läßt sich vielmehr für das von Raman und Bhagavantam diskutierte Beispiel ohne weiteres zeigen, daß für zirkular polarisierte Einstrahlung auch in der klassischen Theorie die Auswahlregeln von Rotationssinn des Moleküls abhängen. Die von Raman und Bhagavantam vorgeschlagene Modifikation der Streutheorie entbehrt daher jeder Grundlage.

[1]) W. V. Houston u. C. M. Lewis, Proc. Nat. Acad. Amer. **17**, 229, 1931.

[2]) P. E. K. Plyler u. E. F. Barker, Phys. Rev. **38**, 1827, 1931.

kann, wenn das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt. Bezeichnet man mit $s_i$ die Kernspins, so werden die Gewichte im Schwingungsgrundzustand:

$$\tfrac{1}{2}\left[\Pi_i (2s_i+1)^2 + \Pi_i (2s_i+1)\right] \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Bosestatistik,} \\ \text{und } J \text{ ungerade, Fermistatistik.} \end{cases}$$

$$\tfrac{1}{2}\left[\Pi_i (2s_i+1)^2 - \Pi_i (2s_i+1)\right] \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Fermistatistik,} \\ \text{und } J \text{ ungerade, Bosestatistik.} \end{cases}$$

Dabei ist das Produkt nur über die Kerne zu erstrecken, die nicht im Symmetriezentrum liegen, und es sind die Kerne, deren Lagen auseinander durch Spiegelung am Symmetriezentrum hervorgehen, nur einmal zu zählen[1]).

*3. Das Molekül $XY_3$.* Es gibt zwei $\parallel$- und zwei $\perp$-Schwingungen, die für den nicht ebenen Fall sämtlich erlaubt sind. Für die ersteren und die Rayleighlinien gilt $\Delta K = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$. Die letzteren sind dadurch ausgezeichnet, daß die gleiche Schwingungsbande Zweige mit $\Delta K = \pm 1$ und $\Delta K = \pm 2$ besitzt.

Der Kernspin beeinflußt hier nicht die Abhängigkeit der Gewichte von $J$, sondern nur ihre Abhängigkeit von $K$. Für den Grundzustand gilt nach Dennison:

$$^1/_3\,(2s+1)(4s^2+4s+3) \quad \text{für } K \text{ teilbar durch 3,}$$

$$^4/_3\,(2s+1)\,s\,(s+1) \quad \text{für } K \text{ nicht teilbar durch 3,}$$

wobei $s$ den Kernspin der $Y$-Kerne bezeichnet. Dieses Ergebnis hängt von der Statistik nicht ab[2]). Für die Rayleighlinie und die Parallelschwingungen haben diese Gewichte keinen Intensitätswechsel zur Folge, da die von den Niveaus mit verschiedenen $K$ ausgehenden Linien zusammenfallen.

Bei $NH_3$ wurden in der Rotationsstruktur von Dickinson, Dillon und Rasetti (l. c.) nur die Zweige $\Delta J = 0, \pm 2$ beobachtet. In einer von Amaldi und dem einen von uns vorgenommenen Neuuntersuchung[3])

---

[1]) Diese sowie auch die folgenden Angaben über Intensitätswechsel gelten nur für den Fall, daß die Elektroneneigenfunktion symmetrisch gegenüber allen Symmetrieoperationen ist, die räumlichen Drehungen äquivalent sind (für lineare Moleküle sind dies die Zustände $\Sigma_g^+$ und $\Sigma_u^-$), insbesondere also stets für den praktisch wichtigsten Fall der totalsymmetrischen Elektroneneigenfunktion.

[2]) Beim Ammoniak tritt wegen der beiden Gleichgewichtslagen des N-Kernes noch eine Aufspaltung ein. Die Gewichte der aufgespaltenen Niveaus hängen zum Teil von der Statistik ab; vgl. D. M. Dennison u. J. D. Hardy, Phys. Rev. **39**, 937, 1932.

[3]) E. Amaldi u. G. Placzek, Naturwissenschaften **20**, 521, 1932.

über die in der folgenden Arbeit ausführlicher berichtet wird, wurden jedoch auch die $P$- und $R$-Zweige aufgefunden.

Für das ebene Molekül $XY_3$ [z. B. $(CO_3)^{--}$] ist die eine der beiden Parallelschwingungen verboten, die beiden Senkrechtschwingungen sind symmetrisch zur Ebene, daher wird für sie $(\alpha_{01})_{1'}^{1'} = (\alpha_{0-1})_{1'}^{1'} = 0$, die Rotationsstruktur der ihnen entsprechenden Banden ist somit durch eine einzige Konstante festgelegt und zeigt gegenüber dem Fall $p > 3$ keine Besonderheiten mehr; es gilt $\Delta K = \pm 2$.

Das Gleiche gilt für die entartete Schwingung von $O_3$, sofern für dieses Molekül die Annahme des gleichseitigen Dreieckmodells zutrifft.

Die Gewichte für das ebene Molekül $XY_3$ und $Y_3$ hängen zum Teil auch von $J$ ab, da hier auch durch Drehung um eine zur Figurenachse senkrechte Achse gleiche Kerne vertauscht werden. Für den Grundzustand erhält man:

Für $K$ ungleich Null:

$$^1/_6\,(2s+1)\,(4s^2+4s+3) \quad \text{für } K \text{ teilbar durch 3,}$$

$$^2/_3\,(2s+1)\,s\,(s+1) \quad \text{für } K \text{ nicht teilbar durch 3;}$$

für $K = 0$:

$$^1/_3\,(2s+1)\,(2s+3)\,(s+1) \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Bosestatistik} \\ \text{und } J \text{ ungerade, Fermistatistik.} \end{cases}$$

$$^1/_3\,(2s+1)\,(2s-1)\,s \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Fermistatistik} \\ \text{und } J \text{ ungerade, Bosestatistik.} \end{cases}$$

*4. Das Molekül $ZXY_3$.* Es gibt drei ||- und drei ⊥-Schwingungen. Auswahlregeln, Rotationsstruktur und Intensitätswechsel sind die gleichen wie für das nichtebene Molekül $XY_3$.

*5. Das Molekül $XY_4$.* Für pyramidale Struktur gibt es sieben Eigenschwingungen, von denen nach den Bezeichnungen von II. zwei zum totalsymmetrischen Typ $A_1$, zwei bzw. eine zu den zur Achse antisymmetrischen Typen $B_1$ und $B_2$ und zwei zum entarteten Typ $C$ ($l = 1$) gehören. Im Ramaneffekt sind sämtliche Schwingungen erlaubt, die Auswahlregeln für $K$ sind

für $A_1$ $\quad K = 0,$
für $B_1$ und $B_2$ $\quad K = \pm 2,$
für $C$ $\quad K = \pm 1.$

kann, wenn das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt. Bezeichnet man mit $s_i$ die Kernspins, so werden die Gewichte im Schwingungsgrundzustand:

$$\tfrac{1}{2}\,[\Pi_i\,(2\,s_i+1)^2+\Pi_i\,(2\,s_i+1)] \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Bosestatistik,} \\ \text{und } J \text{ ungerade, Fermistatistik.} \end{cases}$$

$$\tfrac{1}{2}\,[\Pi_i\,(2\,s_i+1)^2-\Pi_i\,(2\,s_i+1)] \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Fermistatistik,} \\ \text{und } J \text{ ungerade, Bosestatistik.} \end{cases}$$

Dabei ist das Produkt nur über die Kerne zu erstrecken, die nicht im Symmetriezentrum liegen, und es sind die Kerne, deren Lagen auseinander durch Spiegelung am Symmetriezentrum hervorgehen, nur einmal zu zählen[1]).

*3. Das Molekül $XY_3$.* Es gibt zwei $\parallel$- und zwei $\perp$-Schwingungen, die für den nicht ebenen Fall sämtlich erlaubt sind. Für die ersteren und die Rayleighlinien gilt $\Delta K = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$. Die letzteren sind dadurch ausgezeichnet, daß die gleiche Schwingungsbande Zweige mit $\Delta K = \pm 1$ und $\Delta K = \pm 2$ besitzt.

Der Kernspin beeinflußt hier nicht die Abhängigkeit der Gewichte von $J$, sondern nur ihre Abhängigkeit von $K$. Für den Grundzustand gilt nach Dennison:

$$^1/_3\,(2\,s+1)\,(4\,s^2+4\,s+3) \quad \text{für } K \text{ teilbar durch 3,}$$

$$^4/_3\,(2\,s+1)\,s\,(s+1) \quad \text{für } K \text{ nicht teilbar durch 3,}$$

wobei $s$ den Kernspin der $Y$-Kerne bezeichnet. Dieses Ergebnis hängt von der Statistik nicht ab[2]). Für die Rayleighlinie und die Parallelschwingungen haben diese Gewichte keinen Intensitätswechsel zur Folge, da die von den Niveaus mit verschiedenen $K$ ausgehenden Linien zusammenfallen.

Bei $NH_3$ wurden in der Rotationsstruktur von Dickinson, Dillon und Rasetti (l. c.) nur die Zweige $\Delta J = 0, \pm 2$ beobachtet. In einer von Amaldi und dem einen von uns vorgenommenen Neuuntersuchung[3])

---

[1]) Diese sowie auch die folgenden Angaben über Intensitätswechsel gelten nur für den Fall, daß die Elektroneneigenfunktion symmetrisch gegenüber allen Symmetrieoperationen ist, die räumlichen Drehungen äquivalent sind (für lineare Moleküle sind dies die Zustände $\Sigma_g^+$ und $\Sigma_u^-$), insbesondere also stets für den praktisch wichtigsten Fall der totalsymmetrischen Elektroneneigenfunktion.

[2]) Beim Ammoniak tritt wegen der beiden Gleichgewichtslagen des N-Kernes noch eine Aufspaltung ein. Die Gewichte der aufgespaltenen Niveaus hängen zum Teil von der Statistik ab; vgl. D. M. Dennison u. J. D. Hardy, Phys. Rev. **39**, 937, 1932.

[3]) E. Amaldi u. G. Placzek, Naturwissenschaften **20**, 521, 1932.

über die in der folgenden Arbeit ausführlicher berichtet wird, wurden jedoch auch die $P$- und $R$-Zweige aufgefunden.

Für das ebene Molekül $XY_3$ [z. B. $(CO_3)^{--}$] ist die eine der beiden Parallelschwingungen verboten, die beiden Senkrechtschwingungen sind symmetrisch zur Ebene, daher wird für sie $(\alpha_{01})_{11}^{1'} = (\alpha_{0-1})_{11}^{1'} = 0$, die Rotationsstruktur der ihnen entsprechenden Banden ist somit durch eine einzige Konstante festgelegt und zeigt gegenüber dem Fall $p > 3$ keine Besonderheiten mehr; es gilt $\Delta K = \pm 2$.

Das Gleiche gilt für die entartete Schwingung von $O_3$, sofern für dieses Molekül die Annahme des gleichseitigen Dreieckmodells zutrifft.

Die Gewichte für das ebene Molekül $XY_3$ und $Y_3$ hängen zum Teil auch von $J$ ab, da hier auch durch Drehung um eine zur Figurenachse senkrechte Achse gleiche Kerne vertauscht werden. Für den Grundzustand erhält man:

Für $K$ ungleich Null:

$$^1/_6\,(2s+1)\,(4s^2+4s+3) \quad \text{für } K \text{ teilbar durch 3,}$$

$$^2/_3\,(2s+1)\,s\,(s+1) \quad \text{für } K \text{ nicht teilbar durch 3;}$$

für $K = 0$:

$$^1/_3\,(2s+1)\,(2s+3)\,(s+1) \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Bosestatistik} \\ \text{und } J \text{ ungerade, Fermistatistik.} \end{cases}$$

$$^1/_3\,(2s+1)\,(2s-1)\,s \begin{cases} \text{für } J \text{ gerade, Fermistatistik} \\ \text{und } J \text{ ungerade, Bosestatistik.} \end{cases}$$

*4. Das Molekül $ZXY_3$.* Es gibt drei ||- und drei ⊥-Schwingungen. Auswahlregeln, Rotationsstruktur und Intensitätswechsel sind die gleichen wie für das nichtebene Molekül $XY_3$.

*5. Das Molekül $XY_4$.* Für pyramidale Struktur gibt es sieben Eigenschwingungen, von denen nach den Bezeichnungen von II. zwei zum totalsymmetrischen Typ $A_1$, zwei bzw. eine zu den zur Achse antisymmetrischen Typen $B_1$ und $B_2$ und zwei zum entarteten Typ $C$ ($l = 1$) gehören. Im Ramaneffekt sind sämtliche Schwingungen erlaubt, die Auswahlregeln für $K$ sind

$$\begin{aligned} &\text{für } A_1 && K = 0, \\ &\text{für } B_1 \text{ und } B_2 && K = \pm 2, \\ &\text{für } C && K = \pm 1. \end{aligned}$$

Die Gewichte werden für den Grundzustand

$(s+1)(2s+1)(2s^2+s+1)$

für $K$ teilbar durch 4, Bosestatistik oder für $K$ gerade, nicht teilbar durch 4, Fermistatistik.

$s(2s+1)(2s^2+3s+2)$

für $K$ teilbar durch 4, Fermistatistik oder für $K$ gerade, nicht teilbar durch 4, Bosestatistik.

$s(s+1)(2s+1)^2$

für $K$ ungerade.

Für ebene Struktur sind von den sieben Eigenschwingungen vier und zwar die entarteten und die zur Molekülebene antisymmetrischen verboten. Bei den drei übrigbleibenden gilt

$$\text{für } A_1': \quad \Delta K = 0,$$
$$\text{für } B_1' \text{ und } B_2': \quad \Delta K = \pm 2.$$

Die Gewichte der Rotationszustände sind für $K \neq 0$:

$\frac{1}{2}(s+1)(2s+1)(2s^2+s+1)$

für $K$ teilbar durch 4 und Bosestatistik oder für $K$ gerade, nicht teilbar durch 4 und Fermistatistik.

$\frac{1}{2}s(2s+1)(2s^2+3s+2)$

für $K$ teilbar durch 4 und Fermistatistik oder für $K$ gerade, nicht teilbar durch 4 und Bosestatistik.

$\frac{1}{2}s(s+1)(2s+1)^2$

für $K$ ungerade.

Für $K = 0$:

$\frac{1}{2}(s+1)(2s+1)(2s^2+3s+2)$

für $J$ gerade, Bosestatistik.

$\frac{1}{2}s(s+1)(2s-1)(2s+1)$

für $J$ ungerade, Bosestatistik.

$\frac{1}{2}s(2s+1)(2s^2+s+1)$

für $J$ gerade, Fermistatistik.

$\frac{1}{2}s(s+1)(2s+1)(2s+3)$

für $J$ ungerade, Fermistatistik.

Für tetraedrische Struktur schließlich hat man den bekannten Fall: Eine totalsymmetrische, eine zweifach und zwei dreifach entartete

Schwingungen. Die unverschobene Linie und die totalsymmetrische Schwingungslinie hat keine Rotationsstruktur. Für die übrigen Schwingungen gilt $\Delta J = 0 \pm 1, \pm 2$. Nur die dreifach entarteten Schwingungen haben einen Drehimpuls. Ist der Anfangszustand der Grundzustand, so werden daher durch die Wechselwirkung von Schwingung und Rotation nur die diesen Schwingungen entsprechenden Banden modifiziert. Ein interessantes Beispiel ist das Spektrum des Methans, hier wurde die Rotationsstruktur der Linie 3022,1 $cm^{-1}$, die einer dreifach entarteten Schwingung entspricht, von Dickinson, Dillon und Rasetti (l. c.) beobachtet und zwar wurden nur Linien $\Delta J = 0, \pm 2$ gefunden. Das Fehlen der $P$- und $R$-Zweige nimmt nicht wunder, da diese Zweige, die mit wachsendem Abstand vom $Q$-Zweig schneller abfallen, auch beim Ammoniak von Dickinson, Dillon und Rasetti nicht gefunden wurden, und deren Vorhandensein im Falle des $NH_3$ nunmehr festgestellt ist.

Der Linienabstand in den $O$- und $S$-Zweigen ist größer als der doppelte Linienabstand in der gleichen Ultrarotbande, die von Cooley[1]) gemessen wurde. Die Größe der Differenz ergibt sich durch Berücksichtigung der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation: Für den ersten angeregten Zustand $v = 1$ der betrachteten dreifach entarteten Schwingung erhält man den Drehimpuls $I$ der reinen Rotation, indem man den Drehimpuls $\zeta$ dieses Schwingungszustandes mit dem Gesamtdrehimpuls $J'$ vektoriell zusammensetzt. $I$ kann also die drei Werte

$$\begin{aligned} I' &= J' + \zeta, \\ I'' &= J', \\ I''' &= J' - \zeta \end{aligned}$$

annehmen. Setzt man diese an Stelle von $J'$ in den Energieausdruck ein, so spaltet der dreifach entartete Zustand $v = 1$ in drei Zustände auf. Der Grundzustand ($I = J$) kombiniert im Ultraroten, wie von Teller und Tisza[2]) gezeigt wurde, im $R$- bzw. $P$-Zweig nur mit $I''' = J' - \zeta$ bzw. $I' = J' + \zeta$. Im Ramaneffekt gilt keine solche Einschränkung. Daher spalten alle Rotationslinien in drei Linien auf, die sich um die Frequenzwerte

$$\begin{matrix} B\,(2\,J' + 1 + \zeta)\,\zeta, \\ 0 \\ -\,B\,(2\,J' + 1 - \zeta)\,\zeta \end{matrix} \qquad (72)$$

von $B\,[J'\,(J' + 1) - J\,(J + 1)]$ unterscheiden. Im Ultraroten tritt im $R$-Zweig nur die letzte, im $P$-Zweig nur die erste der drei Frequenzverschie-

[1]) J. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925.
[2]) l. c.

bungen auf. Im Ramaneffekt kommt, wie hier nicht näher ausgeführt sei, für den $S$- bzw. $O$-Zweig der ersten bzw. letzten der drei Frequenzen die größte Intensität zu. Somit ergibt sich aus (72) für den Abstand der von Dickinson, Dillon und Rasetti gemessenen Linien

$$\Delta \nu_{\text{Ram}} = 4B\left(1 + \frac{\zeta}{2}\right), \tag{73a}$$

für den Ultrarotabstand:

$$\Delta \nu_{\text{U. R.}} = 2B(1 - \zeta). \tag{73b}$$

Durch Vergleich der beiden Abstände läßt sich somit das Trägheitsmoment des Methans, für das sich bekanntlich eben wegen der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation aus den verschiedenen Ultrarotbanden verschiedene Werte ergaben, in eindeutiger Weise festlegen. Man erhält aus (73):

$$A = 5{,}3 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2,$$
$$\zeta = 0{,}07.$$

Die Gewichte sind für die tetraedrische Struktur etwas verwickelter, sie wurden von Elert[1]) sowie von Villars und Schultze[2]) angegeben. Es ist bemerkenswert, daß in diesem Falle die Gewichte von $J$ nicht periodisch abhängen.

### *§ 8. Asymmetrischer Kreisel.*

Hier ist die explizite Berechnung der Intensitäten in der Rotationsstruktur außerordentlich verwickelt. Es sollen daher nur die Auswahlregeln angegeben werden.

Wir legen das körperfeste kartesische Koordinatensystem $x'$, $y'$, $z'$ in die drei Hauptträgheitsachsen des asymmetrischen Kreisels. Da der Ausdruck für die Rotationsenergie bei Umdrehung um den Winkel $\pi$ um diese Achsen, d. h. bei den Operationen der Vierergruppe ungeändert bleibt, zerfallen die Terme in vier Klassen[3]), je nachdem, ob das Vorzeichen der Rotationseigenfunktion bei allen drei Umdrehungen konstant bleibt oder sich bei zwei derselben ändert. Wir bezeichnen die Klassen mit $[x', y', z']$, $[x']$, $[y']$, $[z']$, wobei in der Klammer diejenigen Achsen angegeben sind, zu

[1]) W. Elert, ZS. f. Phys. **51**, 6, 1928.

[2]) D. S. Villars u. G. Schultze, Phys. Rev. **38**, 998, 1931.

[3]) H. B. G. Casimir, Dissertation Leiden 1931; vgl. auch D. M. Dennison, Rev. mod. Phys. **3**, 280, 1931 und B. S. Ray, ZS. f. Phys. **78**, 74, 1932. Der Ausdruck für die Rotationsenergie bleibt auch bei Umdrehung aller Koordinatenrichtungen ungeändert. Man müßte daher eigentlich der Vierergruppe noch ein Symmetriezentrum zufügen und der Betrachtung nicht die Gruppe $V$, sondern $V_h$ zugrundelegen. Bei *nicht ebenen* Molekülen sind aber, sofern es überhaupt berechtigt ist, die Rotation des Moleküls durch die Rotation eines starren

denen sich die Eingenfunktion symmetrisch verhält. Die Zuordnung der einzelnen Terme zu diesen Klassen ist bei Casimir und Ray angegeben. Die Auswahlregeln sind nun einfach die Auswahlregeln der Vierergruppe. Sie sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Ein Übergang zwischen zwei Typen ist dann erlaubt, wenn eine körperfeste Tensorkomponente $c_{i'k'} = (\alpha_{i'k'})^{V}_{V'}$, die in der zum ersten Symmetrietyp gehörigen Zeile und zum zweiten Symmetrietyp gehörigen Spalte steht, von Null verschieden ist.

Tabelle 5.

| | $[x', y', z']$ | $[x']$ | $[y']$ | $[z']$ |
|---|---|---|---|---|
| $[x', y', z']$ . . . . . | $c_{i'i'}$ | $c_{y'z'}$ | $c_{x'z'}$ | $c_{x'y'}$ |
| $[x']$ . . . . . | $c_{y'z'}$ | $c_{i'i'}$ | $c_{x'y'}$ | $c_{x'z'}$ |
| $[y']$ . . . . . | $c_{x'z'}$ | $c_{x'y'}$ | $c_{i'i'}$ | $c_{y'z'}$ |
| $[z']$ . . . . . | $c_{x'y'}$ | $c_{x'z'}$ | $c_{y'z'}$ | $c_{i'i'}$ |

Hat das Molekül keine Symmetrie, so wird im allgemeinen keine Polarisierbarkeitskomponente verschwinden und es werden alle Rotationsübergänge, sowohl in der Rotationsstruktur der Rayleighstreuung wie auch in den Rotationsschwingungsbanden erlaubt sein. Sind Symmetrien vorhanden, so verschwinden für die einzelnen Schwingungsübergänge die Komponenten $c_{i'k'}$ ganz oder teilweise, wie dies in den Tabellen von II. angegeben ist. Dementsprechend vereinfacht sich nach Tabelle 5 die Rotationsstruktur. So z. B. ist bei $H_2O$ (Symmetrie $C_{2v}$), wenn man die $z'$-Achse senkrecht zur Molekülebene und die $y'$-Achse in die Winkelhalbierende legt, für die symmetrischen Schwingungen nur $c_{i'i'} \neq 0$, für die antisymmetrischen Schwingungen im Grundton nur $c_{x'y'} \neq 0$. Daher kombinieren nach Tabelle 5 für die Rayleighstreuung und die symmetrischen

Kreisels zu beschreiben, die beiden Lagen, die auseinander durch Spiegelung der Atome am Symmetriezentrum hervorgehen, durch einen hohen Potentialberg getrennt, es liegen somit immer ein zum Symmetriezentrum symmetrischer und ein zu diesem antisymmetrischer Zustand außerordentlich dicht beisammen (vgl. z. B. F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 805, 1927), und die Auswahlregeln, die auf dem Vorhandensein des Symmetriezentrums beruhen, verlieren ihre praktische Bedeutung. Bei *ebenen* Molekülen liegt eine Hauptträgheitsachse senkrecht zur Molekülebene; eine Umdrehung um diese Achse um den Winkel $\pi$ und eine darauf folgende Spiegelung an der Molekülebene ist der Spiegelung am Symmetriezentrum äquivalent. Auch hier bringt also das Symmetriezentrum nichts Neues. Das Verhalten der Rotationseigenfunktion bei Spiegelung am Symmetriezentrum ist durch ihr Verhalten bei Umdrehung um die zur Molekülebene senkrechte Achse und bei Spiegelung an der Molekülebene bestimmt, und auch die durch das Vorhandensein des Symmetriezentrums bedingten Auswahlregeln fallen mit den Auswahlregeln zusammen, die daraus folgen, daß es eine zu einer Hauptträgheitsachse senkrechte Symmetrieebene gibt.

Schwingungen nur Terme gleicher Klasse, für die antisymmetrischen Schwingungen im Grundton nur $[x', y', z']$ mit $[z']$ und $[x']$ mit $[y']$.

### *§ 9. Gültigkeitsgrenzen.*

Im Folgenden seien noch kurz die Grenzen der Gültigkeit der im Vorstehenden gewonnenen Resultate besprochen. Die Voraussetzungen teilen sich in solche spezieller Natur und die allgemeinen Voraussetzungen der Polarisierbarkeitstheorie. Die speziellen Voraussetzungen bestehen in der Annahme von Molekülen, die in erster Näherung als starr angesehen werden können und deren Bewegung sich somit als harmonische oder schwach anharmonische Schwingung und damit gekoppelte Rotation beschreiben läßt. Dabei haben wir feinere Züge in der Wechselwirkung Schwingung—Rotation, die durch die Zentrifugalkraft und höhere Näherungen der Corioliskräfte bedingt werden, nicht berücksichtigt. Wesentlicher ist, daß die Ergebnisse für Moleküle, die ganz oder teilweise frei drehbare Gruppen enthalten und somit nicht mehr als annähernd starr aufzufassen sind, ungültig werden.

Die allgemeinen Voraussetzungen der Polarisierbarkeitstheorie sind die folgenden:

1. Der Abstand der einfallenden Frequenz von allen Absorptionsfrequenzen ist groß gegen die Energien der Kernbewegung. Dies ist die praktisch wichtigste Voraussetzung. Ist sie nicht mehr erfüllt, so tritt eine Reihe von Veränderungen ein, von denen wir hier nur jene besprechen, die für die Rotationsstruktur von Wichtigkeit sind. Man unterscheidet zweckmäßig zwei Gebiete:

a) Ist der Abstand der einfallenden Frequenz von den Absorptionsfrequenzen nicht mehr groß gegenüber den Schwingungsenergien, aber noch groß gegenüber den Rotationsenergien, so ist es zwar nicht mehr möglich, die Streustrahlung durch die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit des Moleküls mit festgehaltenen Kernen von den Kernlagen auszudrücken, es kann aber für die Rotationsstruktur eine Art modifizierter Polarisierbarkeitstheorie getrieben werden, indem man die Abhängigkeit der Streuamplitude eines im Raume festgehaltenen, aber schwingenden Moleküls von den Eulerschen Winkeln untersucht. Während in diesem Gebiet für die gesamte Schwingungsbande Intensität, Depolarisationsgrad und zum Teil auch Auswahlregeln verändert werden, bleiben für die Rotationsstruktur die im Vorstehenden abgeleiteten Ergebnisse gültig, mit der Maßgabe, daß durch die Veränderung der Schwingungsauswahlregeln noch eine neue Streustrahlung auftreten kann, die senkrecht zum einfallenden

elektrischen Vektor polarisiert ist [$\varrho = \infty$][1]) und deren Auswahlregeln denen für die magnetische Dipolstrahlung analog sind[2]).

So ist z. B. $\Delta J = 0, \pm 1$, infolgedessen bleibt der Depolarisationsgrad der Linien $\Delta J = \pm 2$ unabhängig von der einfallenden Frequenz, während für die Linien $\Delta J = \pm 1$ $\varrho$ mit wachsender einfallender Frequenz zunehmen kann.

Die Verteilung der Intensität dieser zusätzlichen Streustrahlung über die Rotationslinien wird unter den obigen Voraussetzungen über die Lage der Frequenzen durch die Hönl-Londonschen Formeln gegeben.

Es kann nun der Fall eintreten, daß Schwingungsübergänge, die im Gebiet der Polarisierbarkeitstheorie verboten sind, in dem hier betrachteten Gebiet auftreten können, falls die Auswahlregeln der zusätzlichen Streustrahlung dies gestatten. Die Rotationsstruktur solcher Banden wäre dann, wegen der Gültigkeit der Hönl-London-Formeln, von gleicher Art wie die Struktur von Ultrarotbanden.

b) Rückt die einfallende Frequenz noch näher an die Absorptionsfrequenzen, so daß der Abstand auch bereits mit den Rotationsenergien vergleichbar wird, so treten weitere Veränderungen auf, indem auch die Intensitätsverteilung im Rotationsspektrum modifiziert wird. Zunächst nehmen im allgemeinen die $O$- und $P$-Zweige mit wachsender Frequenz stärker zu als die $S$- und $R$-Zweige[3]), und allmählich geht dann die Intensitätsverteilung in die des Resonanzspektrums über[4]). Es sei bemerkt, daß Depolarisationsgrad und Umkehrkoeffizient der Linien $\Delta J = 2$ auch hier unabhängig von der einfallenden Frequenz bleiben, während sie für die Linien $\Delta J = 0, \pm 1$ frequenzabhängig sind. Im Falle der strengen Resonanz sind diese Größen leicht berechenbar, da sie unabhängig von der Natur des streuenden Systems sind und durch den $J$-Wert im Anfangs-, Zwischen- und Endzustand festgelegt werden. Die entsprechenden Formeln werden an anderer Stelle gegeben.

[1]) Außerdem gilt für sie $\varrho = 0$, $C_z = 2$. Es bleibt somit (24a) bestehen, während (24b) ungültig wird. Der Grund hierfür ist, daß man zur Ableitung von (24a) nur die Voraussetzung braucht, daß der Zusammenhang zwischen eingestrahltem elektrischen Vektor und im Molekül induziertem Moment linear ist, zur Ableitung von (24b) aber noch die weitere Annahme, daß dieser Zusammenhang durch einen *symmetrischen* Tensor gegeben ist.

[2]) Der ihr entsprechende Teil der Kramers-Heisenberg-Formel verschwindet durch Interferenz der Wahrscheinlichkeiten, wenn die Voraussetzungen der Polarisierbarkeitstheorie erfüllt sind.

[3]) Vgl. hierzu auch G. Placzek, ZS. f. Phys. **58**, 585, 1929.

[4]) Der Anfang dieses Übergangs wurde von E. Segrè (Rend. Linc. **12**, 226, 1930) für ein zweiatomiges Molekül berechnet. Vgl. auch F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 411, 1929.

2. Der Elektronengrundzustand des Moleküls ist nicht entartet. [Ist die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn gering, so daß die Spinfunktion absepariert werden kann, so genügt es, wenn der von den Lagekoordinaten der Elektronen abhängige Teil nicht entartet ist[1])]. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so gibt es schon für das Molekül mit festgehaltenen Kernen eine inkohärente Streustrahlung, deren Veränderung durch die Kernbewegung in der Polarisierbarkeitstheorie nicht berücksichtigt ist. Die Verallgemeinerung der Theorie auf diesen Fall kann durchgeführt werden. Sie liefert andere Auswahlregeln. Das einzige bisher bekannte Beispiel ist NO[2]); hier ist der Grundzustand ein $^2\Pi$-Zustand. Das Problem wird noch durch die Multiplettaufspaltung, die 120 $cm^{-1}$ beträgt, kompliziert. Die Auswahlregeln sind für die Hundschen Fälle a) und b) verschieden, aber auch der Intensitätsverlauf im Übergangsgebiet zwischen diesen Fällen kann quantitativ angegeben werden. Ferner kann für Moleküle mit entartetem Elektronengrundzustand die der magnetischen Dipolstrahlung analoge Streustrahlung bereits fern von den Resonanzstellen auftreten, wenn die entsprechenden Symmetriebedingungen erfüllt sind. Bei NO ist dies jedoch nicht der Fall[3]).

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1931 im Institut für theoretische Physik der Universität Leipzig und Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen begonnen und im physikalischen Institut der Universität Rom abgeschlossen. Für die Gastfreundschaft in seinem Institut möchten wir Herrn Prof. Fermi herzlichst danken.

---

[1]) Ein Beispiel hierfür ist $O_2$, dessen Grundzustand $^3\Sigma$ ist.

[2]) F. Rasetti, ZS. f. Phys. **66**, 646, 1930.

[3]) Eine ausführlichere Darstellung und Begründung der in diesem Abschnitt gestreiften Tatsachen ist in dem demnächst erscheinenden Handbuchartikel des einen von uns (Handbuch der Radiologie, herausgegeben von E. Marx, Bd. 6, 2. Auflage) gegeben.

# Über das Ramanspektrum des gasförmigen Ammoniaks.

Von **E. Amaldi** und **G. Placzek** in Rom.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1932.)

**Im Streuspektrum des gasförmigen Ammoniaks wird ein aus 21 Linien bestehendes Rotationsspektrum aufgelöst, das neben *O*- und *S*-Zweigen ($\Delta J = \pm 2$) auch *P*- und *R*-Zweige ($\Delta J = \pm 1$) enthält, deren Auftreten bei nichtlinearen Molekülen von der Theorie gefordert und hiermit nachgewiesen wird. Die Intensitätsverteilung innerhalb des Rotationsspektrums ist in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie. — Außerhalb des Rotationsspektrums werden einige neue Schwingungslinien gefunden, insbesondere ein der 10 μ-Bande entsprechendes Dublett, dessen Aufspaltung mit den beiden möglichen Gleichgewichtslagen des N-Kerns in Zusammenhang steht und im Hinblick auf die Theorie dieser Erscheinung diskutiert wird. — Schließlich wird das Spektrum des flüssigen Ammoniaks kurz besprochen.**

Das Ramanspektrum des gasförmigen Ammoniaks ist von Wood[1]) mit Anregung durch sichtbares Licht und von Dickinson, Dillon und Rasetti[2]) mit ultravioletter Anregung untersucht worden.

Wood erhielt eine einzige, der 3 μ-Bande entsprechende Linie. Dickinson, Dillon und Rasetti legten deren Frequenz zu 3333,6 $cm^{-1}$ fest und fanden außerdem ein reines Rotationsspektrum, dessen sämtliche Linien Übergängen $\Delta J = \pm 2$ entsprachen. Dieses Resultat schien uns in mehrfacher Hinsicht unvollständig: zunächst ist nach den Auswahlregeln[3]) keine der vier Grundfrequenzen verboten, somit das Auftreten aller Grundschwingungen, zumindest aber der beiden totalsymmetrischen, denen nach den allgemeinen Regeln[3]) die größte Intensität zukommt, zu erwarten. Ferner sind bei nichtlinearen Molekülen im Rotations-Ramanspektrum auch die Übergänge $\Delta J = \pm 1$ erlaubt[3]) [4]). Es schien uns daher wünschenswert, eine Neuuntersuchung des $NH_3$-Spektrums vorzunehmen, über die im folgenden berichtet werden soll[5]).

---

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **7**, 744, 1929.

[2]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

[3]) G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931, S. 71.

[4]) G. Placzek u. E. Teller, ZS. f. Phys. **81**, 209, 1932.

[5]) Eine vorläufige Mitteilung der Ergebnisse ist bereits in den Naturwissenschaften (**20**, 521, 1932) erschienen.

### *1. Versuchsanordnung.*

Für die Versuche gelangte die von Rasetti[1]) beschriebene und benutzte Anordnung (Streugefäß aus Metall und Quarz, Lichtquelle Heraeussche Niederdrucklampe, anregende Linie Hg 2537) zur Verwendung. Das einer käuflichen Bombe entnommene Ammoniak wurde zunächst einer sorgfältigen Trocknung und Reinigung unterzogen, hierauf verflüssigt und an die evakuierte Aufnahmeapparatur angeschlossen. Der Aufnahmedruck betrug 6 Atm., die Belichtungszeit 50 Stunden. Der benutzte Spektrograph war vom Typ Hilger $E_{315}$, als Platten gelangten „Cappelli extrarapid" zur Verwendung. Zum Unterschied von den Versuchen von Dickinson, Dillon und Rasetti wurde die Hg-Resonanzlinie — in der seither von Rasetti erprobten Weise — durch Hg-Dampf aus dem Streulicht reabsorbiert und so eine bessere Definition des Rotationsspektrums gewährleistet.

### *2. Ergebnisse.*

Fig. 1 zeigt das erhaltene Streuspektrum. Zu beiden Seiten der Linie 2537 erstreckt sich ein vollständig aufgelöstes Rotationsspektrum,

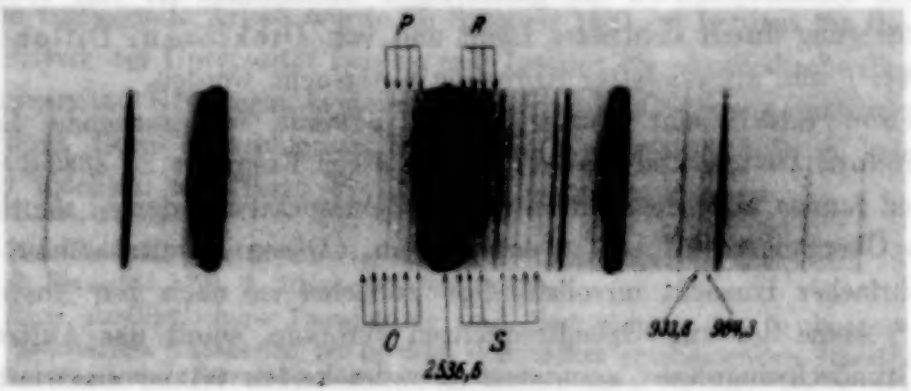



Fig. 1.

von dem 21 Linien gemessen werden konnten. Neben den $S$- und $O$-Zweigen ($\Delta J = \pm 2$) treten auch $R$- und $P$-Zweige ($\Delta J = \pm 1$) auf. Tabelle 1 enthält die gemessenen Frequenzwerte, die Zuordnung der Linien, die geschätzten und die berechneten Intensitäten (bezüglich der letzteren vgl. unten). Die Frequenzwerte sind Mittelwerte aus den Stokesschen und antistokesschen Linien (nur die antistokessche Linie 79,5 wird durch eine schwache Hg-Linie verdeckt).

[1]) F. Rasetti, Cim. 7, 3, 1932.

*Tabelle 1. Reines Rotations-Ramanspektrum des Ammoniaks.*

| $\nu$ cm$^{-1}$ | Zuordnung | Geschätzte Intensität | | Berechnete Intensität | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Stokessche | anti-stokessche | Stokessche | anti-stokessche |
| — | — $0 \rightleftarrows 1$ | — | | 0,00 | 0,00 |
| — | — $1 \rightleftarrows 2$ | Hg | Hg 2535 | 0,93 | 0,76 |
| — | $0 \rightleftarrows 2$ $2 \rightleftarrows 3$ | Hg | | 1,53 | 1,18 |
| 79,5 | — $3 \rightleftarrows 4$ | s. | Hg | 4,10 | 2,85 |
| 99,5 | $1 \rightleftarrows 3$ $4 \rightleftarrows 5$ | m. | s. | 6,01 | 3,82 |
| 119,5 | — $5 \rightleftarrows 6$ | s. | ss. | 3,61 | 2,04 |
| 140,2 | $2 \rightleftarrows 4$ $6 \rightleftarrows 7$ | st. | m. | 6,74 | 3,58 |
| 159,6 | — $7 \rightleftarrows 8$ | s. | ss. | 2,77 | 1,35 |
| 179,0 | $3 \rightleftarrows 5$ $8 \rightleftarrows 9$ | st. | s. | 5,88 | 2,56 |
| 199,0 | — $9 \rightleftarrows 10$ | ss. | ss. | 1,22 | 0,49 |
| 219,0 | $4 \rightleftarrows 6$ $10 \rightleftarrows 11$ | st. | s. | 5,06 | 1,87 |
| — | — $11 \rightleftarrows 12$ | — | — | 0,37 | 0,13 |
| 258,4 | $5 \rightleftarrows 7$ $12 \rightleftarrows 13$ | st. | s. | 3,98 | 1,23 |
| — | — $13 \rightleftarrows 14$ | — | — | 0,09 | 0,03 |
| 297,8 | $6 \rightleftarrows 8$ $14 \rightleftarrows 15$ | m. | s. | 3,17 | 0,82 |
| — | — $15 \rightleftarrows 16$ | — | — | 0,02 | 0,004 |
| 336,6 | $7 \rightleftarrows 9$ $16 \rightleftarrows 17$ | s. | ss. | 2,17 | 0,47 |

st. stark, m. mittel, s. schwach, ss. sehr schwach, Hg durch Hg-Linie verdeckt.

Außerhalb des Rotationsspektrums treten die folgenden Linien auf: 3334,2 (st.) : 2270 (ss.) : 2210 (ss.) : 1922 (s.) : 964,3 (m.) : 933,8 (m.). (Für die Anregungsfrequenz wurde der Wert 39409,46 cm$^{-1}$ angenommen.)

### *3. Diskussion der Ergebnisse.*

*a) Rotationsspektrum.* Die Lage der Rotationsniveaus des Ammoniaks ist in erster Näherung durch die Energieformel für den symmetrischen Kreisel

$$\left.\begin{aligned} E &= B\,\{J(J+1) + \beta K^2\}, \\ B &= \frac{h^2}{8\pi^2 A}, \quad \beta = \frac{A}{C} - 1 \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

gegeben. Nach Placzek und Teller[1]) gelten die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, $\Delta K = 0$, Übergang $K = 0 \to K = 0$ verboten, ebenso der Übergang $J = 0 \rightleftarrows J = 1$.

[1]) l. c.

Das Rotationsspektrum zerfällt somit in die unverschobene Linie ($Q$-Zweig) und die vier Zweige

$$\left.\begin{aligned} J \to J+1;\quad & \nu_R = -2B(J+1);\\ J \to J-1;\quad & \nu_P = 2BJ;\\ J \to J+2;\quad & \nu_S = -2B(2J+3);\\ J \to J-2;\quad & \nu_O = 2B(2J-1). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Für jeden gegebenen Übergang in $J$ fallen die von sämtlichen Niveaus $K$ ausgehenden Linien zusammen, außerdem fällt jede zweite Linie des $R(P)$-Zweiges mit einer Linie des $S(O)$-Zweiges zusammen, wie dies im einzelnen aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Da die Linien des $R(P)$-Zweiges nach (2) von höher angeregten und daher schwächer besetzten Niveaus ausgehen als die im gleichen Frequenzgebiet liegenden Linien des $S(O)$-Zweiges, fällt die Intensität des ersteren mit wachsender Entfernung von der anregenden Linie schneller ab als die des letzteren. Da außerdem die Linien des $S(O)$-Zweigs durch die mit ihnen zusammenfallenden Linien des $R(P)$-Zweigs verstärkt werden, wechseln im Rotationsspektrum (vgl. Fig. 1) starke und schwache Linien miteinander ab (vorgetäuschter „Intensitätswechsel").

Aus (2) und den Frequenzwerten von Tabelle 1 bestimmt sich das Trägheitsmoment $A$ um eine zur Figurenachse senkrechte Achse zu $2{,}78 \cdot 10^{-40}$ g/cm². Dieser Wert[1]) ist in guter Übereinstimmung mit den früher erhaltenen: Dickinson, Dillon und Rasetti[2]) finden $2{,}792 \cdot 10^{-40}$, Badger und Cartwright[3]) aus dem reinen Rotationsspektrum im Ultrarot $2{,}77 \cdot 10^{-40}$, ähnliche Werte ergeben sich aus der Analyse der Schwingungsbanden[4]).

Zur Berechnung der Intensitäten ist zunächst die durch den Protonenspin bedingte Veränderung der Gewichte der Zustände zu beachten, nach Dennison[5]) sind die Gewichte:

$$\begin{aligned} \text{für } K = 0: &\quad g_{J\,0} = 2(2J+1),\\ K = 3z \neq 0: &\quad g_{J\,K} = 4(2J+1),\\ K \neq 3z: &\quad g_{J\,K} = 2(2J+1) \end{aligned}$$

($z$ ganze Zahl).

[1]) Er ist ohne Berücksichtigung eines zu (2) zusätzlichen in $J$ kubischen Korrektionsgliedes erhalten: der Einfluß eines solchen bleibt nach unseren Messungen unterhalb der Fehlergrenze.

[2]) l. c.

[3]) R. M. Badger u. C. H. Cartwright, Phys. Rev. **33**, 692, 1929.

[4]) E. F. Barker, Phys. Rev. **33**, 684, 1929; R. M. Badger, ebenda **35**, 1038, 1930; D. M. Dennison u. J. D. Hardy, ebenda **39**, 938, 1932.

[5]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

Da für festes $J$ und $\Delta J$ alle Zustände $K$ zu gleichen Linien Anlaß geben, zeigt sich der Einfluß des Kernspins nicht in so einfacher Weise wie bei den zweiatomigen Molekülen, er wird überdies durch andere Faktoren (Zusammenfallen von Linien des $R$- und $S$-Zweiges) fast vollständig verdeckt.

Aus Formel (49a) der Arbeit von Placzek und Teller ergibt sich für die Intensität (in willkürlichen Einheiten)

$$
\begin{aligned}
&R\text{-Zweig:}\quad I(J \to J+1)\\
&= \frac{2\{\nu + 2B(J+1)\}^4 e^{-\frac{B}{kT}J(J+1)}}{J(J+1)(J+2)(2J+1)} \sum_{|K|=0}^{|K|=J} g_{JK} K^2 \{(J+1)^2 - K^2\} e^{-\frac{B}{kT}\beta K^2},\\
&P\text{-Zweig:}\quad I(J \to J-1)\\
&= \frac{2\{\nu - 2BJ\}^4 e^{-\frac{B}{kT}J(J+1)}}{(J-1)J(J+1)(2J+1)} \sum_{|K|=0}^{|K|=J} g_{JK} K^2 \{J^2 - K^2\} e^{-\frac{B}{kT}\beta K^2},\\
&S\text{-Zweig:}\quad I(J \to J+2)\\
&= \frac{\{\nu + 2B(2J+3)\}^4 e^{-\frac{B}{kT}J(J+1)}}{(J+1)(J+2)(2J+1)(2J+3)} \sum_{|K|=0}^{|K|=J} g_{JK} \{(J+1)^2 - K^2\} \{(J+2)^2 - K^2\} e^{-\frac{B}{kT}\beta K^2},\\
&O\text{-Zweig:}\quad I(J \to J-2)\\
&= \frac{\{\nu - 2B(2J-1)\}^4 e^{-\frac{B}{kT}J(J+1)}}{(J-1)J(2J-1)(2J+1)} \sum_{|K|=0}^{|K|=J} g_{JK} \{(J-1)^2 - K^2\} \{J^2 - K^2\} e^{-\frac{B}{kT}\beta K^2}.
\end{aligned}
\tag{3}
$$

In Fig. 2 ist die mit Hilfe von (3), unter Zugrundelegung des Dennison-Hardyschen Wertes $\beta = -0{,}412$, für eine Temperatur von 300° berechnete Intensitätsverteilung dargestellt (der $Q$-Zweig ist nicht eingezeichnet: die

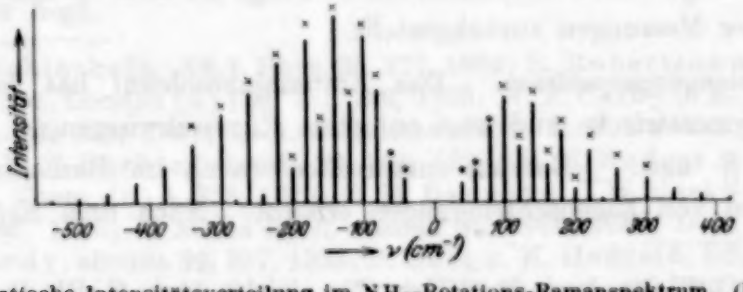



Fig. 2. Theoretische Intensitätsverteilung im $NH_3$-Rotations-Ramanspektrum. (Die mit × bezeichneten Linien sind beobachtet, die mit • bezeichneten durch Hg-Linien verdeckt.)

beobachteten Linien sind in der Figur durch Kreuze bezeichnet): die für die beobachteten Linien berechneten Werte finden sich außerdem in der letzten Spalte von Tabelle 1. Ein quantitativer Vergleich mit den Beob-

achtungen ist nicht möglich, da wir über eine zur Erzeugung von Schwärzungsmarken im ultravioletten Gebiet geeignete Lichtquelle nicht verfügten und daher keine Intensitätsmessungen angestellt wurden. Auch eine häufig ohne Schwärzungsmarken durchführbare genaue Bestimmung der Linie maximaler, sowie der Linien gleicher Intensität wird im vorliegenden Falle dadurch verhindert, daß, wie Photometrierungen zeigten, der kontinuierliche Untergrund (hauptsächlich von der überexponierten Linie Hg 2537 herrührend) innerhalb der Ausdehnung des Rotationsspektrums stark veränderlich ist.

Wir müssen uns daher auf einen qualitativen Vergleich beschränken, der die folgenden Feststellungen gestattet:

1. Das Fehlen der verbotenen Linie $0 \to 1$ ist deutlich erkennbar.

2. Das von der Theorie geforderte schnellere Abfallen der *P*- und *R*-Zweige im Vergleich zu den *O*- und *S*-Zweigen ist sehr deutlich feststellbar, ebenso der „scheinbare Intensitätswechsel".

3. Allgemeiner Intensitätsverlauf (geschätzte Werte in Tabelle 1) und Ausdehnung des Spektrums sind in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit der Theorie; die antistokesschen Linien scheinen in größerer Entfernung von der anregenden Linie etwas stärker zu sein, als es der Theorie entsprechen würde. Sollte sich dieser letztere Schluß bestätigen, so wäre in der Verstärkung die Abweichung von der Polarisierbarkeitstheorie bei Annäherung an ein Absorptionsgebiet zu erblicken[1]) und zwar möchten wir glauben, daß hier nicht so sehr die nahe, aber schwache, von Leifson[2]) und Landsberg und Predwoditeleff[3]) gefundene Absorption, deren Maximum bei 1950 Å liegt, als vielmehr das Hauptabsorptionsgebiet des Ammoniaks bei ungefähr 900 Å[4]) von Einfluß sein könnte. Eine genauere Diskussion dieser Frage sei aber bis zum Vorliegen quantitativer Messungen zurückgestellt.

*b) Schwingungsspektrum.* Das Ammoniakmolekül hat bekanntlich zwei totalsymmetrische und zwei entartete Eigenschwingungen, denen im Ultraroten ||- bzw. ⊥-Banden entsprechen: auch im Ramaneffekt sind beide Typen von Eigenschwingungen erlaubt. Nach dem Ergebnis der

[1]) Vgl. G. Placzek u. E. Teller, l. c.; siehe auch G. Placzek, ZS. f. Phys. **58**, 585, 1929.

[2]) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.

[3]) G. Landsberg u. A. Predwoditeleff, ZS. f. Phys. **31**, 544, 1925; vgl. auch Ferrières, C. R. **178**, 202, 1924; K. F. Bonnhoeffer u. L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 337, 1929; V. Henri, Leipziger Vorträge 1931, S. 131.

[4]) S. Friberg, ZS. f. Phys. **41**, 378, 1927.

bisherigen Untersuchungen[1]) ist anzunehmen, daß die beiden totalsymmetrischen Frequenzen bei 3336 und ungefähr 950 liegen; an der ersteren Schwingung sind im wesentlichen bloß die *H*-Atome, an der letzteren vornehmlich der *N*-Kern beteiligt. Von den beiden entarteten Schwingungen hat die eine die Frequenz 1630, die Lage der zweiten steht nicht genau fest. Barker[2]) versuchte, sie mit der Bande 1,97 (5054 $cm^{-1}$) zu identifizieren: gegen diese Annahme bestehen aber Bedenken: sie ist kürzlich übrigens auch in Ann Arbor selbst in Zweifel gezogen worden[3]). Man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man dieser Frequenz einen Wert zuschreibt, der nicht sehr weit von der totalsymmetrischen Frequenz 3336 entfernt liegt.

Die Linie 3334,2 und das Dublett 964,3, 933,8 sind somit nach dem Vorhergehenden den beiden totalsymmetrischen Schwingungen zuzuordnen. Die Übereinstimmung der ersteren Linie mit dem *Q*-Zweig der entsprechenden Ultrarotbande (3336,8) ist befriedigend. Die letztere doppelte Linie entspricht der gleichfalls doppelten Bande bei 10,5 $\mu$. Die Verdopplung ist, worauf zuerst Dennison und Barker[2]) hingewiesen haben, als Folge des Umstands zu erklären, daß für den N-Kern zwei Gleichgewichtslagen (oberhalb und unterhalb der Ebene der H-Atome) möglich sind. Nach Hund[4]) hat dies eine Aufspaltung der Terme zur Folge. Man übersieht die Verhältnisse wohl am einfachsten, wenn man — entsprechend den beiden Gleichgewichtslagen — zu den gewöhnlichen Symmetrieelementen des pyramidalen Moleküls noch die Ebene der H-Atome als Symmetrieebene hinzufügt. Dann spalten sämtliche Schwingungsterme des Moleküls in zu dieser Ebene symmetrische und antisymmetrische auf[5]) (bei Spiegelung an der Ebene multiplizieren sich die entsprechenden Schwingungseigenfunktionen mit + 1 bzw. — 1), wobei in der Regel der antisymmetrische Term höher liegt.

---

[1]) K. Schierkolk, ZS. f. Phys. **29**, 277, 1924; R. Robertson u. J. J. Fox, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 161, 189, 1928; W. F. Colby u. E. F. Barker, Phys. Rev. **29**, 923, 1927; G. A. Stinchcomb u. E. F. Barker, ebenda **33**, 305, 1929; E. F. Barker, ebenda **33**, 684, 1929; R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333, 1929; R. M. Badger u. C. M. Cartwright, Phys. Rev. **33**, 692, 1929; R. M. Badger, ebenda **35**, 1038 ,1930; D. M. Dennison u. J. D. Hardy, ebenda **39**, 937, 1932; P. Lueg u. K. Hedfeld, ZS. f. Phys. **75**, 599, 1932; G. Jung u. H. Gaede, ZS. f. Elektrochem. **37**, 545, 1931.

[2]) E. F. Barker, l. c.

[3]) J. D. Hardy, Phys. Rev. **40**, 1039, 1932.

[4]) F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 805, 1927; vgl. auch D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

[5]) Wir bezeichnen diese im folgenden, im Anschluß an Dennison und Hardy (l. c.), die die Symmetriebetrachtung etwas anders führen, mit $\alpha$ und $\beta$.

Für die totalsymmetrischen Schwingungen steht das elektrische Moment parallel zur Achse, die für die Ultrarotübergänge $\alpha \to \alpha$ und $\beta \to \beta$ charakteristischen Größen

$$\int \psi_{0\,\alpha} M_z \psi^*_{1\,\alpha} d\tau = \int \psi_{0\,\beta} M_z \psi^*_{1\,\beta} d\tau = 0$$

verschwinden daher, weil der Integrand bei Spiegelung an der Ebene sein Vorzeichen wechselt und es kombinieren somit im Ultrarot nur $\alpha \rightleftarrows \beta$.

Im Ramanspektrum hingegen wird die Intensität durch die Matrixelemente der Polarisierbarkeit bestimmt. Für die totalsymmetrischen Schwingungen bleibt die Polarisierbarkeit ein Rotationsellipsoid, es sind daher nur die Komponenten $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ und $\alpha_{zz}$ von Null verschieden, daher sind hier im Ramaneffekt, worauf bereits Dennison und Hardy hingewiesen haben, die Übergänge $\alpha \rightleftarrows \beta$ verboten, und es kombinieren nur $\alpha \to \alpha$ und $\beta \to \beta$[1]). Betrachten wir nun einen Übergang vom Grundzustand in einen Zustand, bei dem ein Quant einer totalsymmetrischen Schwingung angeregt ist (Fig. 3), so ist sowohl im Ultrarot als auch im Ramanspektrum eine Aufspaltung der Schwingungslinie in zwei Komponenten zu erwarten, und zwar ist die Ultrarotaufspaltung die Summe, die Ramanaufspaltung die Differenz von End- und Anfangsniveaus:

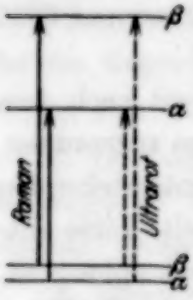



Fig. 3. Aufspaltung der $NH_3$-Schwingungsterme.

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{UR} &= \Delta_0 + \Delta_1, \\ \Delta_{\text{Ram}} &= \Delta_0 - \Delta_1. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Dennison und Hardy konnten nun zeigen, daß die Ultrarotaufspaltung der Bande 3336 gering ist (ungefähr 1,6 $cm^{-1}$), während die Aufspaltung der 10 $\mu$-Bande nach Barker 33 $cm^{-1}$ beträgt. Hierin erblicken Dennison und Hardy mit Recht eine Bestätigung der theoretischen Vorstellungen, da bei der 10 $\mu$-Schwingung der N-Kern stark beteiligt ist und daher bei wachsender Anregung (Amplitude) näher an den Potentialberg kommt; wodurch die Aufspaltung (Austauschfrequenz) mit wachsender Schwingungsquantenzahl rapid zunimmt, während bei der 3 $\mu$-Schwingung das N-Atom fast in Ruhe bleibt, so daß eine wesentliche Abhängigkeit der Niveauaufspaltung von der Quantenzahl dieser Schwingung nicht zu erwarten ist. Somit ist nach Gleichung (4) zu setzen:

$$\Delta_0 \cong \Delta_1^{(3\,\mu)} \cong 1\ cm^{-1}. \tag{5}$$

[1]) Für die entarteten Schwingungen ist die Sachlage die folgende: hier kombiniert im Ultraroten nur $\alpha \to \alpha$ und $\beta \to \beta$, während im Ramaneffekt alle Übergänge erlaubt sind.

Zu demselben Wert von $\Delta_0$ gelangt Fermi aus der $J$-Abhängigkeit der Aufspaltung der 10 $\mu$-Bande[1]).

Wenden wir uns nunmehr wieder dem von uns beobachteten Dublett zu, so scheint seine Aufspaltung, die nach unserer Messung 30,5 $cm^{-1}$ beträgt, kleiner zu sein als die Ultrarotaufspaltung der gleichen Bande (nach Barker 33 $cm^{-1}$), wie dies nach (4) zu erwarten ist. Der Wert von $\Delta_0$, der sich aus der Differenz ergibt, ist in Übereinstimmung mit (5): indes sei hierauf kein besonderes Gewicht gelegt, da die Differenz an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt, und nur hervorgehoben, daß nun auch der Ramanbefund mit der Dennison-Barkerschen Theorie qualitativ im Einklang ist[2]).

Von den schwachen Linien dürfte die Linie 1922 der von Schierkolk[3]) bei 5,167 $\mu$ (1935 $cm^{-1}$) beobachteten Bande entsprechen. Es liegt nahe, diese als Oberton der 10 $\mu$-Bande zu deuten. Nach dem Vorhergehenden müßte dieser Oberton aus zwei Komponenten bestehen, deren Abstand jedenfalls viel größer ist als die Aufspaltung der 10 $\mu$-Bande, ohne daß es indes bereits möglich wäre, eine verläßliche Abschätzung hierfür zu geben. Die Frage, ob vielleicht die Linien 2210, 2270 mit der zweiten Komponente in Verbindung zu bringen sind, möchten wir vorläufig offen lassen, da für diese letzteren, extrem schwachen Linien, die, soweit in diesem Gebiet Daten vorliegen, im Ultrarot nicht gefunden zu sein scheinen[4]), noch eine Bestätigung wünschenswert wäre.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß im Ammoniakspektrum noch eine Reihe von Fragen der Lösung harrt. So z. B. wird von Robertson und Fox eine Linie bei 15,91 $\mu$ (628,6 $cm^{-1}$) angegeben, für die eine befriedigende Deutung bisher aussteht: das gleiche gilt für einige der von Schierkolk mitgeteilten Banden. Auch das Trägheitsmoment um die Figurenachse steht nicht genau fest. Eine verläßliche Bestimmung auf direktem spektroskopischen Wege ist — wegen der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation — nur durch Vergleich der Rotationsstruktur der $\perp$-Ultrarotbanden mit den entsprechenden Ramanbanden möglich,

---

[1]) E. Fermi, Rend. Lincei **16**, 179, 1932.

[2]) Für eine genauere Festlegung des Wertes von $\Delta_0$ scheint neben weiteren optischen und Ultrarotmessungen die direkte Messung mit Hilfe kurzer elektrischer Wellen aussichtsreich, da der Übergang zwischen den aufgespaltenen Niveaus des Grundzustands in Absorption auftreten muß.

[3]) l. c.

[4]) Die Ultrarotdaten in dieser Gegend sind nicht sehr genau, so z. B. wird eine von Schierkolk zu 3,896 $\mu$ (2569 $cm^{-1}$) angegebene Linie von Robertson und Fox bei 4,05 $\mu$ (2470 $cm^{-1}$) gefunden.

unter Umständen würden auch die Ramanbanden allein genügen: vgl. hierzu Placzek und Teller (Anm. 1, S. 233). Es liegt aber bisher weder eine vollständige Analyse solcher Banden im Ultraroten vor, noch sind die entsprechenden Ramanbanden überhaupt gefunden. Man ist also auf indirekte Methoden angewiesen, deren Genauigkeit begreiflicherweise geringer ist. So z. B. könnten, da die Intensitätsverteilung in sämtlichen Ultrarot- und Ramanbanden von $\beta$ abhängt, genaue Intensitätsmessungen zu einer Einengung des Wertes von $\beta$ führen. Aus Überlegungen über die Form des Potentialberges gelangt Dennison[1]) zu dem Werte $C = 4{,}78 \cdot 10^{-40}$ g/cm$^2$ ($\beta = -0{,}412$)[2]). Schließlich steht, wie bereits erwähnt, die genaue Festlegung der vierten Grundfrequenz noch aus[3]).

### *4. Konstitution des flüssigen Ammoniaks.*

Das Spektrum des flüssigen Ammoniaks, das nach Dickinson, Dillon und Rasetti aus den Linien 3298,4 und 3218,5, nach Daure[4]) und Bhagavantam[5]) aus den Linien 1070, 1580, 3216, 3304, 3380 besteht, ist bisher in verschiedener Weise gedeutet worden. Dadieu und Kohlrausch[6]) schrieben die Linien 1070 und 1580 Doppelmolekülen zu: demgegenüber wies Bhagavantam darauf hin, daß die Linien in der Nähe der ultraroten Grundschwingungsbanden 950 und 1630 liegen und somit mit den Grundfrequenzen des einfachen Moleküls zu identifizieren wären. Unsere Feststellung der Linie 950 im Ramanspektrum des Gases dürfte die Frage endgültig zugunsten der letzteren Auffassung entscheiden. Dagegen besteht über die beiden äußeren Komponenten des Tripletts bei 3 $\mu$ keine vollständige Klarheit: nach Daure kommt ihnen bei tiefer Temperatur eine mit der Zentrallinie vergleichbare Intensität zu, während sie bei Zimmertemperatur viel schwächer sind.

---

[1]) D. M. Dennison u. J. D. Hardy, l. c.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen sind zwei weitere Arbeiten erschienen, die aus solchen Überlegungen einen etwas anderen Wert ableiten. Dennison und Uhlenbeck (Phys. Rev. **41**, 313, 1932) finden $C = 4{,}41 \cdot 10^{-40}$ und zu dem gleichen Resultat gelangen mit einem anderen Potentialansatz Rosen und Morse (ebenda **42**, 210, 1932).

[3]) In dem Gebiet in der Nähe von 3334 cm$^{-1}$, das für diese Frequenz in Betracht kommt, konnte im Ramanspektrum eine ihr entsprechende schwächere Linie möglicherweise durch das kontinuierliche Fluoreszenzspektrum, das sich von 2700 Å gegen das sichtbare Gebiet hin erstreckt, und auch schon von Dickinson, Dillon u. Rasetti beobachtet wurde, überdeckt werden.

[4]) P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929.

[5]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 59, 1930.

[6]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Die Naturwissensch. **18**, 154, 1930.

Kastler[1]) versuchte, sie als Maxima von Rotationszweigen zu deuten. Gegen diesen Schluß sprechen indes zwei Tatsachen: Erstens stimmen die Frequenzen der Linien für tiefe Temperatur (Daure) und Zimmertemperatur (Bhagavantam) überein, während Maxima von Rotationszweigen bei Temperaturerhöhung auseinanderrücken müßten: zweitens ist die Polarisation der Linie 3216 im gelösten Ammoniak, das ein mit dem des flüssigen praktisch identisches Spektrum gibt[2]), mit ihrer Deutung als Rotationszweig nicht im Einklang[3]).

Die vorliegende Arbeit wurde im Frühjahr 1932 im Istituto di Fisica della R. Università di Roma ausgeführt. Für sein Interesse an derselben möchten wir Herrn Prof. Fermi unseren herzlichsten Dank sagen.

*Zusatz bei der Korrektur.* In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten[4]), die das Spektrum des gelösten Ammoniaks behandeln, wird über eine Auflösung des 3 $\mu$-Tripletts in eine große Anzahl diffuser, aber trennbarer Linien, die als Rotationslinien gedeutet werden, berichtet. Dabei wird von Langseth eine Reihe von Linien Rotationsübergängen zugeordnet, die nach der Theorie verboten sind ($J = 0 \to J = 1$, $\Delta K \neq 0$) und deren Fehlen im reinen Rotationsspektrum des Gases nach unseren Ergebnissen feststeht. Diese Linien werden von Williams und Holländer nicht bestätigt. Den Langsethschen Schlüssen über das zweite Trägheitsmoment des Ammoniaks, die sich auf diese Linien gründen, wird man sich daher nicht anschließen können.

Auf die interessante Frage, ob die oben angeführten Tatsachen über Polarisation und Intensitätsverteilung etwa durch den Einfluß molekularer Felder auf die Rotation erklärt werden können, was uns nicht wahrscheinlich scheint, sei nicht mehr eingegangen. Eine Aufklärung dürfte nur von weiteren systematischen Messungen der Polarisation und Temperaturabhängigkeit der Linen im flüssigen und gelösten Ammoniak zu erwarten sein.

---

[1]) A. Kastler, C. R. **192**, 1032, 1931.

[2]) Vgl. z. B. A. Holländer u. J. W. Williams, Phys. Rev. **37**, 1367, 1931.

[3]) Es ist hier nämlich der Umkehrkoeffizient der Zirkularpolarisation $P < 6$ (nach freundlicher Mitteilung von Herrn W. Hanle).

[4]) A. Langseth, ZS. f. Phys. **77**, 60, 1932; J. W. Williams u. A. Holländer, Phys. Rev. **42**, 379, 1932.

# Atomistische Auffassung von Raum und Zeit.

Von **Léon Schames** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 17. Januar 1933.)

*§ 1. Einleitung und Überblick.* Zwei Fragen sind es vor allem, die die vorliegende Arbeit angeregt haben:

1. Was ist der Grund für die Existenz einer obersten Grenzgeschwindigkeit?

2. Was ist der Grund für das Auftreten der Quantengrößen?

Diese beiden Fragen scheinen auf den ersten Blick wenig Gemeinsames zu haben, und doch werden wir sehen, daß es für beide eine gemeinsame Antwort gibt. Diese Antwort liegt in der Auffassung, daß die Grundgrößen selbst, aus welchen alle physikalischen Größen aufgebaut sind, atomistische Konstitution haben. Dem allgemeinen Gebrauch folgend sind dabei als Grundgrößen Länge, Zeit und Masse[1]) gewählt. Es soll also nach der neuen Auffassung — wie man das ja für die Masse schon lange weiß — Länge und Zeit nicht unendlich teilbar, sondern sie sollen aus letzten, nicht weiter teilbaren Quanten aufgebaut sein, welche wir „Längenquant" und „Zeitquant" nennen und mit $l_0$ bzw. $t_0$ bezeichnen wollen. Im § 2 werden wir zeigen, daß aus dieser Auffassung sofort die Existenz einer obersten Grenzgeschwindigkeit, die Äquivalenz von Masse und Energie, das Auftreten der Quantengrößen und die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation folgt. Im § 3 wird $l_0$ und $t_0$ numerisch berechnet.

Sodann wird die Frage behandelt, ob die bisherigen physikalischen Messungen Anhaltspunkte für die Realität von $l_0$ und $t_0$ geben. Dies ist tatsächlich der Fall, denn es ergibt sich aus den Versuchen über anomale Streuung der $\alpha$-Teilchen (§ 4), daß der Kernradius mit $l_0$ identisch ist; ebenso folgt aus der im § 5 entwickelten Dynamik des Kreiselelektrons die Identität des Elektronenradius mit $l_0$. Ferner ergibt sich so der Zusammenhang zwischen der Elementarladung und $l_0$ und $t_0$. Der gleiche Weg führt auch zum magnetischen Moment des freien Kreiselelektrons (§ 6); dieses „freie Magneton" wird mit dem Bohrschen und dem Weissschen Magneton verglichen und der Zusammenhang der verschiedenen Magnetonen mit $l_0$ und $t_0$ gezeigt. Dabei ergibt sich auch für das Verhältnis $m_0/m_e$ ein einfacher Ausdruck. Im § 7 wird sodann auf den prinzipiellen Unterschied zwischen elektromagnetischer und materieller Masse eingegangen,

[1]) Wegen einer eventuell besseren Wahl der dritten Grundgröße vgl. § 9.

und es wird der Zusammentritt eines Protons und eines Elektrons bei der Bildung des Wasserstoffatoms bzw. des Neutrons auf die Massenbilanz hin diskutiert.

Nachdem derart die Realität des Längenquants an seiner Identität sowohl mit dem Kern- als auch dem Elektronenradius dargelegt ist, folgt hieraus indirekt auch die Realität des Zeitquants. Ein direkter Beweis (§ 8) läßt sich eventuell aus der härtesten Ultrastrahlung erbringen. In diesem Zusammenhang wird auf die Arbeiten von Pokrowski und von Lévi hingewiesen, welche — wie wir nachträglich fanden — von ganz anderen Überlegungen ausgehend, auch zur Annahme eines Zeitquants gekommen waren.

In § 9 wird auf die Eignung der Grundquanten, $l_0$, $t_0$, $m_0$, als natürliches Maßsystem hingewiesen; in § 10 wird die kontinuierliche und die atomistische Auffassung miteinander verglichen. Im Anschluß hieran werden einige Bemerkungen erkenntnistheoretischen und historischen Inhalts sowie über den Charakter der Mathematik gemacht. In § 11 schließlich werden die wichtigsten Resultate kurz zusammengefaßt.

*§ 2. Annahme einer atomistischen Konstitution von Raum und Zeit und Folgerungen hieraus.* Wir wollen hier die atomistische Konstitution von Raum und Zeit, also die Existenz eines Längenquants $l_0$ und eines Zeitquants $t_0$ vorerst als eine Annahme betrachten und uns fragen, welche Folgerungen aus ihr zu ziehen sind. Ist die physikalische Länge und die physikalische Zeit also von atomistischer Struktur, so muß das in erster Linie auf die physikalische Geschwindigkeit Einfluß haben. Um diesen zu erkennen, betrachten wir zuerst einen „materiellen Punkt". In einem bestimmten Zeitquant kann nun der materielle Punkt *entweder* ruhen, *oder* um ein Längenquant springen. Springt er in jedem Zeitquant um ein Längenquant, so ist die *oberste Grenze der überhaupt möglichen physikalischen Geschwindigkeiten* erreicht; es folgt also sofort die Existenz einer Grenzgeschwindigkeit. Da nun diese gleich der Lichtgeschwindigkeit $c$ im Vakuum ist, so folgt als erste Bestimmungsgleichung für $l_0$ und $t_0$

$$\boxed{\frac{l_0}{t_0} = c.} \tag{1}$$

Nun gibt es aber in Wirklichkeit keine materiellen Punkte, sondern nur materielle Massenteilchen. Beschränken wir uns zuerst auf das Gebiet der Mechanik, sehen also von elektrischen Vorgängen ab, so ist das kleinste, nicht weiter teilbare, materielle Massenquant $m_0$ die Masse eines Wasser-

stoffatoms oder exakter des Neutrons (vgl. hierzu § 7). Als Energiequant $E_0$ müssen wir dann folgerichtig die Größe betrachten

$$E_0 = \left(\frac{l_0}{t_0}\right)^2 m_0,$$

oder mit (1)

$$E_0 = c^2 m_0. \tag{2}$$

Wir werden also auf diesem Wege sofort zu dem Satz von der *Äquivalenz von Energie und Masse* geführt.

Für das Plancksche Wirkungsquantum $h$ folgt dann weiter

$$h = E_0 t_0,$$

oder mit (1) und (2)

$$\boxed{h = \frac{l_0^2 m_0}{t_0},} \tag{3}$$

oder auch

$$h = l_0 m_0 c. \tag{3a}$$

Mit (3) haben wir eine zweite Bestimmungsgleichung für $l_0$ und $t_0$ erhalten.

Wir erkennen, daß das *Auftreten der Quanten eine Folge der atomistischen Struktur von Raum, Zeit und Masse* ist. Da diese Fundamentalgrößen also nur ganze Vielfache von $l_0$, $t_0$ und $m_0$ sein können, so müssen alle übrigen — aus diesen abgeleiteten — physikalischen Größen ganze Vielfache gewisser Kombinationen der Grundquanten sein. Mit anderen Worten: Der Wert jeder physikalischen Größe kann sich von einem gewissen $n$-ten Betrag eines Einheitsquants nur sprunghaft auf den $(n+1)$-ten Betrag ändern. Eine größere Genauigkeit wäre mit der atomistischen Struktur der Grundgrößen in Widerspruch. Wir kommen also auf diesem Wege auch zur Heisenbergschen *Unbestimmtheitsrelation*.

*§ 3. Numerische Bestimmung von $l_0$ und $t_0$.* Aus den beiden Bestimmungsgleichungen (1) und (3) können wir mit den bekannten Werten $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec, $m_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g und $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg · sec die Werte von $l_0$ und $t_0$ berechnen; es ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= 1{,}32 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}, \\ t_0 &= 4{,}40 \cdot 10^{-24}\ \text{sec}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Im Prinzip könnte man neben Gleichung (1) als zweite Bestimmungsgleichung die Beziehung von $l_0$ und $t_0$ zu irgendeiner bekannten Quantengröße [vgl. (15a) und (24)] benutzen. Wir haben hier das Plancksche

Wirkungsquantum benutzt, weil dieses sehr genau bekannt ist und weil seine Beziehung zu $l_0$ und $t_0$ so überaus einfach ist [Gleichung (3) bzw. (3a)].

Wir haben bis jetzt gezeigt, daß sich die Fragen, warum eine Grenzgeschwindigkeit und warum Quantengrößen existieren, beantworten lassen durch die *Annahme*, daß Raum und Zeit atomistisch konstituiert sind. Ob diese Annahme nur eine Hypothese ist oder ob ihr darüber hinaus reale Bedeutung zukommt, kann nur die Erfahrung entscheiden. Vor allem muß uns die Erfahrung lehren, ob es wirklich keine kleinere Länge als $l_0$, keine kleinere Zeit als $t_0$ gibt. Dies wollen wir im weiteren untersuchen.

*§ 4. Die Realität des Längenquants. Der Kernradius.* Betrachten wir zuerst den numerischen Wert von $l_0$ (4), so zeigt sich, daß er der Größenordnung nach mit den Kernradien und dem Elektronenradius übereinstimmt; wir wollen aber versuchen, ob wir darüber hinaus zu einer exakten Beziehung gelangen können. Wir wollen deshalb zuerst aus den Versuchen der Schüler Rutherfords über *anomale Streuung der α-Teilchen*, welche diese beim Auftreffen auf verschiedene Atomkerne erleiden, möglichst gute Werte für die Kernradien ableiten; dann wollen wir im nächsten Paragraphen aus theoretischen Betrachtungen, nämlich aus der *Dynamik des Kreiselelektrons*, einen möglichst guten Wert für dessen Radius berechnen.

Aus der anomalen Streuung der α-Teilchen läßt sich das Potential des Feldes ableiten, das zwischen dem auftreffenden α-Teilchen und dem getroffenen Atomkern besteht. Es hat sich gezeigt, daß bis zu einem sehr kleinen Abstand $d_1$ hinab dieses Feld ein Coulombsches Feld ist, wobei für

| | H [1] | He [1] | Al [2] |
|---|---|---|---|
| $d_1$ . . . | 4,5 | 3,5 | $4{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm |

Mit noch kleiner werdendem Abstand ändert sich das Feld schnell, indem die Abstoßung in Anziehung übergeht. Extrapoliert man auf den kleinsten Abstand $d_0$, bis zu welchem sich das α-Teilchen, also der auftreffende He-Kern, dem getroffenen Atomkern nähern kann, so kann man auf diesem Wege den Kernradius $r_0$ für die obigen Atome bestimmen. Diese Extrapolation führt zu

$$d_0 \sim {}^2/_3\, d_1.$$

Aus den obigen Zahlen für $d_1$ glauben wir mit allem Vorbehalt entnehmen zu dürfen, daß $d_1$ *unabhängig von der Substanz* sehr nahe $4 \cdot 10^{-13}$ cm ist; es wird dann $r_0 = d_0/2 \sim 1{,}33 \cdot 10^{-13}$ cm. Es wird also der *Kernradius unabhängig von der Substanz und zwar identisch mit* $l_0$. Dies scheint uns eine

[1]) H. M. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 103; **136**, 605, 1932.
[2]) J. Chadwick, ebenda **136**, 745, 1932.

*direkte experimentelle Bestätigung* für die Realität einer kleinsten physikalischen Länge, eben unseres Längenquants $l_0$, zu sein.

*§ 5. Die Realität des Längenquants. Die Dynamik des Kreiselelektrons.* Wir wollen nun die Dynamik des Elektrons, wie sie vor allem von Abraham[1]) und von Lorentz[2]) entwickelt worden ist, für das Kreiselelektron erweitern. Wir beschränken uns dabei zuerst auf kleine Translationsgeschwindigkeiten $\beta = \frac{v}{c}$, so daß wir Glieder von $\beta^4$ an vernachlässigen dürfen. Es wird dann die von der elektrischen Elementarladung $e$ herrührende potentielle Energie $U_1$ des Elektrons, ausgedrückt durch seine Ruhmasse $m_e$

$$\text{nach Abraham: } U_1 = \tfrac{3}{4} m_e c^2, \quad \text{nach Lorentz: } U_1 = \tfrac{3}{4} m_e c^2. \tag{5}$$

Die von der Translation der Ladung herrührende potentielle (magnetische) Energie $T_1$ wird

$$T_1 = \tfrac{1}{2} m_e v^2, \qquad T_1 = \tfrac{5}{8} m_e v^2. \tag{5a}$$

Um die Differenz dieser Werte gegenüber (2) (bzw. der relativistischen Auffassung) zu beheben, müssen wir also noch einführen

$$U_2 = \tfrac{1}{4} m_e c^2, \qquad U_2 = \tfrac{1}{4} m_e c^2, \tag{6}$$

$$T_2 = 0, \qquad T_2 = -\tfrac{1}{8} m_e v^2. \tag{6a}$$

Diese Werte hat man früher schon als von der „inneren Energie" herrührend betrachtet; speziell hat Poincaré[3]) die Lorentzschen Werte $U_2$ und $T_2$ durch eine innere, mechanische Spannung im Elektron zu erklären versucht. Eine solche Erklärung mittels mechanischer Kräfte an Stelle von elektromagnetischen erscheint aber recht unbefriedigend, und sie ist heute auch gar nicht mehr nötig. Vielmehr gibt uns die jetzt allgemein anerkannte Anschauung von Goudsmit und Uhlenbeck[4]) vom Kreiselcharakter des Elektrons eine viel einfachere Erklärung an die Hand. Nach dieser Anschauung hat das Elektron Eigenrotation und ist mithin Träger von Magnetismus. Bezeichnen wir das magnetische Moment eines freien Kreiselelektrons, das wir „freies Magneton" nennen wollen, mit $M_e$, seinen Radius mit $a$, so ist es naheliegend, $U_2$ auf die potentielle, magnetische Energie zurückzuführen. Demnach wird:

$$U_2 = \frac{M_e^2}{a^3}. \tag{7}$$

---

[1]) M. Abraham, Ann. d. Phys. (4) **10**, 105, 1903.
[2]) H. A. Lorentz, Proc. Amsterdam **12**, 986, 1904.
[3]) H. Poincaré, Rend. Circ. Mat. di Palermo **21**, 166, 1906.
[4]) S. Goudsmit u. G. E. Uhlenbeck, Naturwissenschaften **13**, 953, 1925.

Eine kinetische Energie $T_2$ tritt für das *starre* Abrahamsche Elektron nicht, wohl aber für das *deformierbare* Lorentzsche Elektron auf. Es ist also *drei Viertel der Ruhenergie des Kreiselelektrons elektrischer Natur, das restliche Viertel magnetischer Natur.*

Setzen wir nun

$$\left.\begin{aligned} U_1 + U_2 &= U, \\ T_1 + T_2 &= T \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

und führen in unsere Gleichungen die Elementarladung $e$ ein, so wird jetzt sowohl nach Abraham als auch nach Lorentz:

$$\left.\begin{aligned} U &= m_e c^2 = z_1 \frac{e^2}{a}, \\ T &= \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{z_1}{2} \frac{e^2}{a} \beta^2, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wobei der Zahlenfaktor $z_1$ von der Ladungsverteilung abhängt. Für die von Abraham berechneten Fälle wird bei

| | $z_1$ | $z_2$ | $z_1/z_2$ |
|---|---|---|---|
| 1. gleichförmiger Raumladung . . . | $^4/_5$ | $^2/_{35}$ | 14 |
| 2. gleichförmiger Flächenladung . . | $^2/_3$ | $^1/_9$ | 6 |

Abraham[1]) hat auch ein mit variabler Drehgeschwindigkeit $\vartheta$ rotierendes Elektron in den Kreis seiner Betrachtung gezogen und gefunden:

$$U_r = z_2 \frac{e^2}{c^2} a \vartheta^2. \tag{10}$$

Da nun das Kreiselelektron immer rotiert, so muß seine Drehgeschwindigkeit einen bestimmten, ausgezeichneten Wert haben. Es ist von unserem Standpunkt aus naheliegend, zu setzen:

$$\frac{a\vartheta}{c} = 1, \tag{11}$$

d. h. *das Elektron dreht sich in einem Zeitquant einmal um seine Achse.* Setzen wir (11) in (10) ein, so erhalten wir einen anderen Ausdruck für $U_2$:

$$U_2 = z_2 \frac{e^2}{a}. \tag{12}$$

Der Vergleich von (12) mit (6) und (9) ergibt für das Kreiselelektron

$$z_1/z_2 = 4. \tag{13}$$

[1]) M. Abraham, l. c. S. 170.

Der Vergleich dieses Wertes mit den oben gegebenen, aus den von Abraham berechneten Werten folgenden zeigt, daß die gleichförmige Flächenladung der Wirklichkeit näher kommt als die Raumladung. Wir können schließen, daß das Kreiselelektron Flächenladung hat, daß diese aber nicht gleichförmig verteilt ist. Die naheliegendste Annahme für eine ungleichförmige Flächenladung ist die ellipsoidale Verteilung; diese muß derart sein, daß sie der Bedingungsgleichung (13) genügt. Mit Hilfe der Abrahamschen Formeln folgt, daß dieser Bedingung genügt wird, wenn die Ladungsdichte des Kreiselelektrons an seinen Polen nur ein Zehntel derjenigen an seinem Äquator ist. Für diese ellipsoidal verteilte Flächenladung wird:

$$z_1 = 7/15. \tag{14}$$

Dies in (9) eingesetzt ergibt

$$m_e = \frac{7}{15}\frac{e^2}{c^2 a}. \tag{15}$$

Setzen wir hier die bekannten Werte $m_e = 9{,}03 \cdot 10^{-28}$ g und $e = 4{,}77\ 10^{-10}$ dyn$^{1/2}$ cm ein, so erhalten wir für den Elektronenradius

$$a = 1{,}31 \cdot 10^{-13} \text{ cm}.$$

Demnach ist *der Radius des Kreiselelektrons mit $l_0$ identisch.* Dies ist als eine *direkte theoretische Bestätigung* der Realität des Längenquants zu betrachten.

Indem wir (1) in (15) einführen, erhalten wir mit (14)

$$\boxed{e = z_1^{-1/2} m_e^{1/2} l_0^{3/2} t_0^{-1}.} \tag{15a}$$

Dies ist also die Beziehung, welche das Elementarquantum mit $l_0$ und $t_0$ verknüpft.

Setzt man hingegen den aus (15) folgenden Wert von $a = l_0$ in (3a) ein, so erhält man theoretisch einen Zusammenhang zwischen $h$ und $e$:

$$h = \frac{7}{15}\frac{e^2}{c}\frac{m_0}{m_e} = \frac{1}{2{,}14}\frac{e^2}{c}\frac{m_0}{m_e} \tag{16}$$

in Übereinstimmung mit einer von Perles[1]) empirisch gefundenen Beziehung.

Es hat sich also aus der Dynamik des Kreiselelektrons eine spezielle, ellipsoidale Verteilung der Elementarladung auf der Kugeloberfläche des Elektrons ergeben, und es hat sich gezeigt, daß der Radius des Elektrons gleich dem Kernradius gleich dem Längenquant ist.

[1]) J. Perles, Naturwissenschaften **16**, 1094, 1928. Herrn Prof. v. Laue möchte ich für den freundlichen Hinweis auf diese Notiz auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen.

Die Dynamik des Kreiselelektrons läßt sich gerade so auf beliebige Translationsgeschwindigkeiten ausdehnen, wie dies beim früheren Elektron der Fall war; schreibt man (9) in der Form

$$W = U + T = z_1 \frac{e^2}{a}\left(1 + \frac{\beta^2}{2}\right), \tag{9a}$$

so wird für beliebige Translationsgeschwindigkeit allgemein:

$$W = z_1 \frac{e^2}{a}(1-\beta^2)^{-1/2}. \tag{9b}$$

Für die Lagrangesche Funktion folgt

$$L = T - U = -z_1 \frac{e^2}{a}(1-\beta)^{1/2} \tag{17}$$

und hieraus in bekannter Weise für transversale und longitudinale Masse

$$\left.\begin{aligned} m_t &= m_e(1-\beta^2)^{-1/2}, \\ m_l &= m_e(1-\beta^2)^{-3/2}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Gleichungen sind also gegen die früheren nur im Zahlenfaktor $z_1$ verändert.

*§ 6. Das freie, das Bohrsche und das Weisssche Magneton. Das Verhältnis $m_0/m_e$.* Das magnetische Moment des freien Kreiselelektrons, also das *freie Magneton*, wird aus (7) und (6) und indem man für $a$ seinen Wert $l_0$ einsetzt:

$$M_e = \tfrac{1}{2}\, m_e^{1/2}\, l_0^{3/2}\, c, \tag{19}$$

oder mit (1)

$$\boxed{M_e = \tfrac{1}{2}\, m_e^{1/2}\, l_0^{5/2}\, t_0^{-1}.} \tag{19a}$$

Dies ist die Beziehung, welche das freie Magneton mit $l_0$ und $t_0$ verknüpft. Dies Magneton kommt also dem freien Elektron zu.

Die anderen Magnetonen, das Bohrsche und das Weisssche, sind hingegen *atomare* Größen. In Analogie zu (19a) können wir für diese ansetzen:

$$M_B = z_B\, m_0^{1/2}\, l_0^{5/2}\, t_0^{-1}, \tag{20}$$

$$M_W = z_W\, m_0^{1/2}\, l_0^{5/2}\, t_0^{-1}. \tag{21}$$

Für die Zahlenfaktoren ergibt sich dann empirisch:

$$z_B = 5{,}00 \tag{20a}$$

$$z_W = 1{,}00_6. \tag{21a}$$

Da das Weisssche Magneton empirisch abgeleitet wurde, so ist letzterer Wert genügend genau gleich 1.

Dies spricht dafür, daß dem Weissschen *Magneton* — das in den letzten Jahren gegenüber dem Bohrschen Magneton in den Hintergrund getreten ist — *reale Bedeutung zukommt.*

Das Bohrsche Magneton war als das magnetische Moment der einquantigen Grundbahn des Elektrons im Wasserstoffatom eingeführt worden:

$$M_B = \frac{e}{m_e} \frac{h}{4\pi c}, \tag{22}$$

welche Gleichung mit (1) übergeht in

$$M_B = \frac{e\, l_0}{4\pi} \frac{m_0}{m_e}. \tag{22a}$$

Der Vergleich von (22a) mit (20) und (20a) gibt, wenn man für $e$ dessen Wert nach (15a) und (14) einsetzt:

$$\frac{m_0}{m_e} = \frac{560}{3}\pi^2 = 1843. \tag{23}$$

Zur besseren Übersicht seien die obigen Gleichungen für die verschiedenen Magnetonen nebst deren numerischen Werten zusammengestellt.

$$\begin{aligned} M_e &= \tfrac{1}{2} m_c^{1/2} l_0^{5/2} t_0^{-1} = 2{,}16 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{erg^{1/2}\,cm^{3/2}}, \\ M_B &= 5\, m_0^{1/2} l_0^{5/2} t_0^{-1} = 9{,}23 \cdot 10^{-21}\ \mathrm{erg^{1/2}\,cm^{3/2}}, \\ M_W &= m_0^{1/2} l_0^{5/2} t_0^{-1} = 1{,}85 \cdot 10^{-21}\ \mathrm{erg^{1/2}\,cm^{3/2}}. \end{aligned} \tag{24}$$

*§ 7. Der prinzipielle Unterschied zwischen elektromagnetischer und materieller Masse. Das Proton, das Wasserstoffatom und das Neutron.* Als zuerst die elektromagnetische Masse $m_e$ des Elektrons eingeführt wurde, erschien sie wegen ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit grundverschieden von der materiellen Masse, für welche eine solche Abhängigkeit noch nicht bekannt war. Nachdem die spezielle Relativitätstheorie diese jedoch auch für die materielle Masse nachgewiesen hatte, fiel dieser Unterschied weg. Man ging damals so weit, daß man die gewöhnliche „materielle" Masse als „elektromagnetischen" Ursprungs ansehen wollte. Jedoch besteht nach wie vor ein *prinzipieller Unterschied* zwischen elektromagnetischer und materieller Masse, auf den wir im folgenden näher eingehen wollen.

Die elektromagnetische Ruhmasse des Kreiselelektrons ist, wie wir gesehen haben, zu drei Viertel elektrischen, zu ein Viertel magnetischen Ursprungs; der erste Teil rührt von der Ladung, der zweite von der Eigenrotation des Elektrons her. Als Sitz der elektromagnetischen Masse haben wir die Oberfläche des Elektrons zu betrachten.

Das Proton hat nun den gleichen Radius und die gleich große elektrische Ladung (mit entgegengesetztem Vorzeichen) wie das Elektron.

Seine elektromagnetische Masse, die wir mit $m_+$ bezeichnen wollen, wird also gleich $m_e$ sein, vorausgesetzt, daß seine elektrische Ladungsverteilung und sein magnetisches Moment die gleichen wie beim Elektron wären. Wahrscheinlich ist aber das magnetische Moment des Protons kleiner als das des Elektrons, aber dies würde wenigstens teilweise durch die alsdann geänderte Ladungsverteilung ausgeglichen; jedenfalls dürfen wir einstweilen, bevor wir genauere Kenntnis des Kernmagnetons haben, angenähert setzen:

$$m_+ \sim m_e. \tag{25}$$

Bezeichnen wir die materielle Masse des Protons mit $m_0$, seine ganze Masse mit $m_p$, so wird

$$m_p = m_0 + m_e. \tag{26}$$

Bildet sich aus einem Proton und einem Elektron ein neutrales Wasserstoffatom der Masse $m_H$, so wird eine der Ionisierungsspannung des Wasserstoffs von 13,5 Volt entsprechende Energie frei; die ihr entsprechende Massenabnahme berechnet sich zu $2{,}4 \cdot 10^{-32}$ g. Die Massenbilanz des Wasserstoffatoms sieht also so aus:

$$m_H = m_0 + 2\,m_e - 2{,}4 \cdot 10^{-32}. \tag{27}$$

Hieraus folgt für die materielle Masse

$$m_0 = m_H - 2\,m_e + 2{,}4 \cdot 10^{-32}.$$

Setzen wir für $m_H$ seinen Wert $1663 \cdot 10^{-27}$ g, für $m_e$ $0{,}9 \cdot 10^{-27}$ g ein, so dürfen wir das letzte Glied vernachlässigen und wir erhalten

$$m_0 = 1661 \cdot 10^{-27}\ \text{g}.$$

*Im Wasserstoffatom existiert also neben der materiellen Masse noch eine elektromagnetische, die etwa das Doppelte der Elektronenmasse beträgt.*

Bildet sich aber aus einem Proton und einem Elektron durch zentralen Stoß ein Neutron[1]), so verschwinden praktisch die elektromagnetischen Massen so gut wie vollständig. Daraus berechnet sich, daß dabei eine Energie von $2\,m_e c^2 = 1{,}62 \cdot 10^{-6}$ erg, also $1{,}02 \cdot 10^6$ Volt-Elektron frei wird, was gut mit der Schätzung Chadwicks[2]) (1 bis $2 \cdot 10^6$ Volt) übereinstimmt. Demnach ist die Masse des Neutrons praktisch [1]) gleich der materiellen Masse $m_0$, wie wir das schon in § 2 bemerkten.

[1]) Das Neutron hat die gleiche Größe wie das Proton (und mithin auch wie das Elektron). Wenn Proton und Elektron die gleiche Ladungsverteilung hätten, so würde der Effekt der Ladung, also die elektromagnetische Masse, vollständig verschwinden. Aber auch bei etwas abweichender Ladungsverteilung verschwindet praktisch die elektromagnetische Masse gegenüber ihrem ursprünglichen Wert.

[2]) J. Chadwick, l. c. S. 692.

Als Sitz der materiellen Masse ist wohl der Innenraum des Protons (allgemeiner des Kernes) bzw. Neutrons anzusehen.

*§ 8. Die Realität des Zeitquants.* Nachdem an Hand des Kern- und des Elektronenradius die Realität des Längenquants nachgewiesen ist, ist dies indirekt auch für das Zeitquant der Fall. Bei der Suche nach Beobachtungen welche einen direkten Anhaltspunkt für die Realität von $t_0$ geben könnten, lernte ich nachträglich die Arbeit von Pokrowski[1]) kennen. Dieser kam durch einen von dem vorliegenden Ideengang ganz abweichenden ebenfalls zur Einführung des Zeitquants von praktisch der gleichen Größe. Bei den härtesten Ultrastrahlen muß sich die Existenz von $t_0$ bemerkbar machen, und Pokrowski gibt aus der Literatur Werte an, die damit recht gut übereinstimmen. Wie er selbst angibt, ist aber diese Übereinstimmung wegen der relativ großen Multipla (6 bis 47) noch nicht beweisend. Er führt auch für die kleinste Wellenlänge — die nach der vorliegenden Anschauung mit $l_0$ identisch wird — den richtigen Wert an, ohne allerdings auf die allgemeine Bedeutung des Längenquants in unserem Sinne einzugehen.

Durch diese Arbeit ist mir auch eine solche von Lévi[2]) bekannt geworden, der von einer dritten Seite aus zur Einführung unseres Zeitquants, das er Chronon nennt, gekommen ist. Er findet mit unseren Bezeichnungen

$$t_0 = \frac{3}{2\pi}\frac{e^2}{m_e c^3}, \tag{28}$$

während aus unseren Gleichungen (1) und (15) folgt

$$t_0 = \frac{7}{15}\frac{e^2}{m_e c^3}, \tag{29}$$

also die gleiche Beziehung mit einem nur um 2% abweichenden Zahlenfaktor. Da nach Lévi aber auch

$$h = \frac{3}{2\pi}\frac{e^2 m_0}{m_e c}, \tag{30}$$

so ist unser Zahlenfaktor in besserer empirischer Übereinstimmung als der seinige. Indem man übrigens die beiden Gleichungen von Lévi (28) und (30) zusammenfaßt, gelangt man zu

$$h = t_0 m_0 c^2,$$

was mit unseren Gleichungen (3) und (1) übereinstimmt.

*§ 9. Das natürliche Maßsystem.* Es ist naheliegend, die neuen Grundquanten $l_0$ und $t_0$ als natürliche Maßeinheiten von Länge und Zeit zu wählen.

[1]) G. J. Pokrowski, ZS. f. Phys. **51**, 737, 1928.
[2]) R. Lévi, C. R. **183**, 865, 1026, 1926.

Nimmt man als dritte Grundgröße, wie dies allgemein üblich ist, die Masse hinzu, so taucht die Frage auf, ob man die materielle Masse $m_0$ oder die elektromagnetische $m_e$ als Grundquant wählen soll. Wir haben diese Frage dahin beantwortet, daß wir die materielle Masse als Grundeinheit gewählt haben; die elektromagnetische Masse haben wir jedoch auch als Hilfseinheit benutzt. Würde man nämlich — was in mancher Hinsicht vorzuziehen wäre — an Stelle der Masse etwa das Wirkungsquant $h$ als drittes Grundquant wählen, so wäre nach (3) die Einheit der Masse doch wiederum $m_0$.

Mit unseren Grundquanten $l_0$, $t_0$, $m_0$ werden dann nach (1) die Lichtgeschwindigkeit, nach (3) das Wirkungsquant und nach (24) das Weisssche Magneton die Einheiten der betreffenden Größen. Bleibt man bei diesen Einheiten, so werden die dem Elektron zukommenden Größen $m_e$, $e$, $M_e$ nicht so einfach; dies ist jedoch der Fall, wenn wir, wie wir es getan haben, $m_e$ als Hilfseinheit betrachten.

*§ 10. Kontinuierliche und atomistische Auffassung.* Vergleichen wir zum Schluß die kontinuierliche und die atomistische Auffassung, so ist ganz allgemein zu sagen, daß die kontinuierliche Auffassung als die unserer Denkstruktur angemessenere erscheint. Aber die Struktur unseres Denkens und die der Wirklichkeit brauchen sich nicht immer zu decken. Von dieser Einsicht aus ist die atomistische Theorie der Materie der altgriechischen Philosophen in Anbetracht ihrer geringen Kenntnis der naturwissenschaftlichen Wirklichkeit eine um so bewunderungswürdigere Leistung. Daß die Opposition des Aristoteles gegen die Atomistik so lange und so nachhaltig gewirkt hat, liegt eben darin, daß sie die Opposition des reinen Denkens war. Hat man aber einmal erkannt, daß die Wirklichkeit anders als unser Denken geartet sein kann und sich nicht als kontinuierlich, sondern als atomistisch darbietet, so müssen wir diese Erkenntnis auch auf unsere Koordinaten des Geschehens, also auf Raum und Zeit, ausdehnen. Während ich zuerst diese atomistische Auffassung von Raum und Zeit für ganz neu hielt, fand ich nachträglich bei Lasswitz[1]), daß schon die arabischen Philosophen (im 9. bis 12. Jahrhundert) die gleichen Konsequenzen aus der Atomistik der alten Griechen gezogen hatten. Sie sahen nicht nur Raum und Zeit als aus kleinsten, nicht weiter teilbaren Teilchen aufgebaut an, sondern sie zogen daraus auch ganz richtig die Folgerung, daß es eine größte Geschwindigkeit geben müsse, eine Erkenntnis, die die moderne Wissenschaft erst 1000 Jahre später an Hand der speziellen Relativitätstheorie wieder neu entdeckte.

[1]) K. Lasswitz, Geschichte der Atomistik I, S. 140.

Was die Mathematik als Werkzeug der Physik anbetrifft, so ist diese als Funktion des reinen Denkens im wesentlichen auf das Kontinuierliche eingestellt. Vor allem gilt dies für Differential- und Integralrechnung, und es ist daher in der Physik beim Differentialquotienten richtiger an den Differenzenquotienten, beim Integral richtiger an die Summe zu denken, wie das schon Poisson[1]) hervorgehoben hat. In diesem Sinne ist die Anwendung der Differential- und Integralrechnung, wie wir sie in § 5 zur Berechnung der Ladungsverteilung auf dem Elektron handhabten, wohl nicht ganz einwandfrei. Jedoch ist das durch (15) ausgedrückte Resultat richtig, da es — wie (16) zeigt — mit der Erfahrung in Übereinstimmung ist.

Neuerdings scheint die Mathematik der Physik im Matrizenkalkül eine der Atomistik angemessenere Rechnungsart zur Verfügung gestellt zu haben.

*§ 11. Zusammenfassung.* Fassen wir die Resultate unserer Arbeit kurz zusammen, so läßt sich folgendes sagen:

1. Die Annahme einer atomistischen Struktur von Raum und Zeit führt zur Existenz einer obersten Geschwindigkeitsgrenze, zur Äquivalenz von Masse und Energie, zum Auftreten der Quanten und zur Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation.

2. Die Realität der atomistischen Struktur von Raum und Zeit wird an Hand der Versuche über anomale Streuung der $\alpha$-Teilchen und an Hand der Dynamik des Kreiselelektrons gezeigt. Auch die härtesten bisher beobachteten Ultrastrahlen sprechen dafür.

3. Kernradius, Elektronenradius und Längenquant sind untereinander gleich.

4. Aus der Dynamik des Kreiselelektrons wird abgeleitet, daß die Elektrizität auf der Kugeloberfläche des Elektrons ellipsoidal verteilt ist.

5. Das magnetische Moment des freien Kreiselelektrons, das freie Magneton, wird bestimmt; es ergibt sich wesentlich kleiner als das Bohrsche oder das Weisssche Magneton.

6. Das Weisssche Magneton ergibt sich in einfacherem Zusammenhang mit Längen- und Zeitquant als das Bohrsche.

7. Zwischen elektromagnetischer und materieller Masse besteht ein prinzipieller Unterschied, der an Hand der Bildung des Wasserstoffatoms bzw. des Neutrons diskutiert wird.

8. Die Grundquanten $l_0$, $t_0$, $m_0$ eignen sich als natürliche Maßeinheiten.

*Frankfurt a. M.*, 14. Januar 1933.

---

[1]) Zitiert nach F. Klein, Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert I, S. 68, 1926.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

# Gradienten der Glimmentladung in Röhren und weiten Gefäßen und der Begriff „Normalgradient".

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1933.)

**Der bei Vermeidung von Trägerverlusten an den Gefäßwänden in einem sehr weiten Entladungsgefäß übrigbleibende Gradient einer Gasentladung, der sogenannte Normalgradient, ist in Molekülgasen davon abhängig, wie viele Elektronen pro Ampere Stromstärke an der Kathode zur Verfügung gestellt werden. Durch hochgradige Trocknung der Gase läßt er sich bei der normalen Glimmentladung weit unter die früher gemessenen Werte herabdrücken. Andererseits läßt er sich in dem weiten Gefäß dadurch vergrößern, daß die Kathode der Glimmentladung in ein in das weite Gefäß hineinragendes Glasrohr hineingezogen wird, so daß die Elektronen in verringerter Anzahl und entsprechend vergrößerter Geschwindigkeit aus dem Rohr in das weite Gefäß hineintreten. Es läßt sich auf diese Weise in dem weiten Gefäß eine leuchtende positive Säule herstellen, deren Gradient gleich dem im engen Glasrohr vorhandenen ist. Wird in Wasserstoff im Rohr eine geschichtete Entladung erzeugt, so schwankt der Gradient im weiten Rohr je nach dem Schichtzustand in der unteren Rohröffnung um 100 Volt und mehr.**

Vor längerer Zeit hat der eine von uns den Begriff „Normalgradient" als denjenigen auf den Druck 1 (1 Tor bei Zimmertemperatur) bezogenen Gradienten eingeführt[1]), der bei einer ohne merkliche Temperaturerhöhung stattfindenden Glimmentladung zwischen den Elektrodengebieten übrigbleibt, wenn die gradientenerhöhende Wirkung der Gefäßwände dadurch beseitigt wird, daß sie hinreichend weit entfernt werden. Wird dieser Gradient mit der mittleren freien Weglänge der Gasmolekeln bei 1 Tor multipliziert, so ergibt sich der „Weglängennormalgradient".

Es soll im folgenden zunächst versucht werden, den Begriff Normalgradient etwas schärfer zu fassen und im Anschluß daran sollen verschiedene Versuche über Gradienten mitgeteilt werden.

Ohne weiteres wird in einer Glimmentladung bei Entfernung der Gefäßwände die Geschwindigkeit der strömenden Elektronen so gering, daß Anregungen oder Ionisierungen nicht mehr in merklichem Betrage vorkommen. Die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmolekeln

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **22**, 70, 1924.

verlaufen dann rein elastisch. Zwischen negativem Glimmlicht und Anodenglimmhaut ist die Entladungsstrecke vollständig lichtlos. In diesem Falle betragen die Stoßverluste einen bestimmten Bruchteil der Elektronenenergie $mv^2/2$.

Eine gegebene Stromstärke kann durch wenige schnelle oder viele langsame Elektronen geliefert werden. Im zweiten Falle sind die Stoßverluste und damit der Gradient geringer als im ersten, woraus folgt, daß der Begriff „Normalgradient" nicht hinreichend definiert ist. Der Normalgradient muß bei gegebenem Gasdruck und Strom um so kleiner sein, je mehr Elektronen an der Kathode (und entsprechend raumladungsbeseitigende Anionen an der Anode) zur Verfügung gestellt werden.

Durch Bereitstellung beliebig großer Mengen Elektronen an der Kathode bei gegebener konstanter Stromstärke müßte sich der Normalgradient beliebig weit herunterdrücken lassen, wenn nicht mit zunehmender Elektronen- und Ionenkonzentration die Vorgänge der Rekombination beider beschleunigt zunehmen und durch die mit ihm verbundenen Verluste den Gradienten wieder in die Höhe treiben würden. Also muß der Normalgradient als Funktion zunehmender Elektronenkonzentration ein Minimum durchlaufen und dann infolge der Rekombinationsverluste wieder ansteigen.

Für Edelgase haben Güntherschulze und Keller[1]) kürzlich einen verschwindend geringen Normalgradienten gemessen, so daß diese für die folgenden Betrachtungen ausscheiden.

Aber auch bei den Molekülgasen ist die Rekombination so selten, daß das Minimum des Normalgradienten erst bei sehr großen Elektronenkonzentrationen zu erwarten ist. Es fragt sich, wie sich solche großen Elektronenkonzentrationen erreichen lassen.

Diese Frage soll einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Im folgenden wird erstens gezeigt werden, daß sich bereits bei der gewöhnlichen Glimmentladung noch wesentlich niedrigere Normalgradienten ergeben, wenn eine günstigere Gefäßform gewählt und die Gase nicht nur sehr sorgfältig gereinigt, sondern auch hochgradig im Gefäß selbst getrocknet werden. Welche einschneidenden Folgen eine solche hochgradige Trocknung auch auf die Erscheinungen an der Kathode hat, wird an anderer Stelle gezeigt.

Zweitens werden Versuche darüber mitgeteilt, wie weit sich der Normalgradient dadurch in die Höhe treiben läßt, daß die Zahl der verfügbaren Elektronen bei konstanter Stromstärke immer mehr verringert wird.

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **77**. 703, 1932.

*1. Versuchsanordnung.* Fig. 1 zeigt das Entladungsgefäß. In eine schon viel zu Versuchen benutzte, von der Firma Schott gelieferte und wiederholt auch in entgegenkommender Weise kostenlos reparierte große Kugel von 33 Liter Inhalt aus Molybdänglas ist oben das Rohr $R$ von 3,9 cm lichter Weite mit Klebwachsdichtung eingesetzt. Um seinen unteren Rand ist ein 0,5 cm breiter Streifen aus Al-Folie als Sonde herumgelegt. Die untere Elektrode ist eine Kupferscheibe von 3 cm Durchmesser, die obere ein Eisenhohlzylinder von 2,8 cm Innendurchmesser, 0,2 cm Wandstärke und 5 cm Länge. Diese Zylinderelektrode ist durch ein Gegengewicht aus Eisen ausbalanciert und kann mittels dieses Gegengewichtes dadurch gehoben oder gesenkt werden, daß die verschiebbare Spule über das Gewicht geschoben, eingeschaltet und dann entsprechend gehoben oder gesenkt wird. Diese Anordnung bewährte sich sehr gut. Sie vermeidet das Fett des Drehschliffes und dessen allmähliches Festfressen. Sie ermöglicht ferner, den Abstand zwischen den Elektroden mittels einer auf das Glasrohr des Gegengewichtes aufgeklebten Millimeterskale ohne weiteres genau abzulesen. Die das Eisenstück mit dem Gegenzylinder verbindende Kupferlitze ist durch ein Auge des dicken als Stromzuführung dienenden Drahtes derart geführt, daß sie an einer Seite schleift und dadurch guten Kontakt macht. Unten in der großen Kugel befand sich Glaswolle und darauf fein verteilt größere Mengen Phosphorpentoxyd. Ferner enthielt die Kugel ein Rohr aus Pt-Folie, in dem sich ein Glasrohr mit metallischem Kalium befand. Das Pt-Rohr konnte mit Wechselstrom so weit geheizt werden, daß bei gutem Vakuum in der Kugel das Kalium verdampfte und sich als schöner Metallspiegel auf der Gefäßwand über dem Pt-Rohr niederschlug.

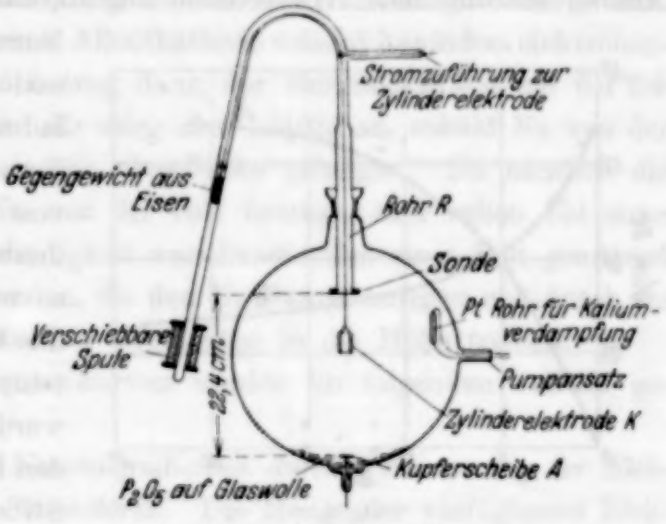


Fig. 1. Versuchsgefäß.

Durch diese Kombination von $P_2O_5$, das die letzten Wasserspuren, und von Kalium, das die letzten Sauerstoffspuren entfernte, gelang es, hochgradig reines und trockenes Gas zu erhalten.

Die Spannung wurde von einer 2500 Volt-Batterie geliefert.

*II. Der Normalgradient in den hochgradig trockenen und reinen Gasen* $H_2$, $N_2$, $O_2$. Da nach der Einleitung der Normalgradient von der Art der Elektronenlieferung durch die Kathode abhängig ist, gelten die folgenden Werte nur für eine Glimmentladungskathode aus Kupfer, wobei das negative Glimmlicht als Elektronenquelle wirkt. Die Gefäßwände dürften weit genug entfernt gewesen sein, zumal die Entladung in den Molekülgasen das eigentümliche Bestreben hat, sich in einem Kegel von wesentlich weniger als 90° Öffnung auszubreiten. Vorversuche zeigten, daß es ohne Einfluß auf den Normalgradienten ist, ob normale oder leicht anomale Entladung an der Kathode besteht. Ferner war der Normalgradient von der Stromstärke praktisch unabhängig, solange sie nicht so weit vergrößert wurde, daß das Gas eine wesentliche Übertemperatur erhielt. Gemessen wurde die Spannung zwischen den Elektroden bei konstantem Strom als Funktion des Elektrodenabstandes. Die so erhaltene Kurve war bei allen Versuchen vollkommen geradlinig, solange die Zylinderanode noch nicht in das Rohr hineingezogen war. Der Gradient war also über die ganze Gasstrecke von der Kathode bis zur unteren Rohrkante konstant, eine Voraussetzung dafür, daß überhaupt von einem Gradienten gesprochen werden kann. Würden die Ähnlichkeitsgesetze gelten, so müßte der Gradient vom Druck unabhängig sein. Fig. 2 zeigt, daß das bei Wasserstoff und Sauerstoff nicht der Fall ist. Ferner zeigt Fig. 2, daß der Gradient in diesen hochgradig trockenen Gasen viel geringer ist (bei Sauerstoff weniger als 10%). als der früher in gewöhnlichen Gasen gemessene, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

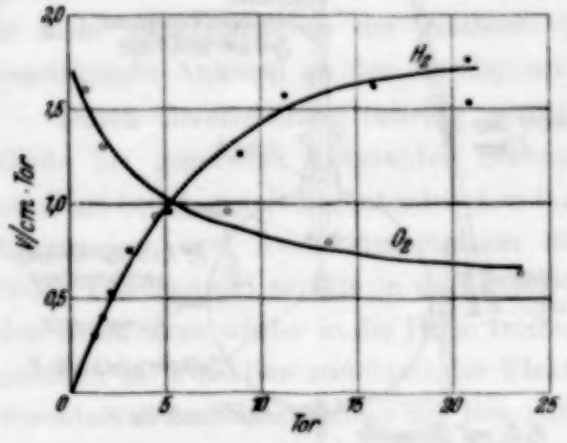



Fig. 2.
Normalgradient von Wasserstoff und Sauerstoff in Abhängigkeit vom Druck.

| | $H_2$ Volt/cm · Tor | $N_2$ Volt/cm · Tor | $O_2$ Volt/cm · Tor |
|---|---|---|---|
| Früher an gewöhnlichen Gasen gemessen . . | 2,23 | 3,25 | 13,1 |
| Jetzt an hochgradig getrockneten bei 3 Tor . | 0,7 | 1,41 | 1,2 |
| Bei Natriumkathode . . . . . | — | 0,44 | — |

Bei Stickstoff führte dessen außerordentliche chemische Aktivität, die infolge von Nitrierung der Kupferkathode den Kathodenfall dauernd änderte, zu solchen Störungen, daß eine hinreichend sichere Messung der Abhängigkeit des Gradienten vom Druck für eine Kupferkathode nicht gelang. Es gelang nur, einige Einzelwerte sicher zu messen. So ergaben sich bei 2,93 Tor im Mittel 1,41 Volt/cm · Tor (Fig. 3). Es wurde deshalb versucht, hier dadurch zu möglichst geringen Gradienten vorzustoßen, daß ein Stück metallisches Na auf die Kathode gebracht wurde. Denn das Glimmlicht über einer Alkalikathode scheint besonders elektronenreich zu sein. In der Tat betrug dann der Normalgradient bei 6,4 Tor nur noch 0,44 Volt/cm · Tor. Er stieg aber kräftig an, sobald Na von der Kathode verdampfte und in die Gasstrecke gelangte. Da nämlich die Anregungsspannung des Na nur 2,1 Volt beträgt, sind schon bei einer mittleren Elektronengeschwindigkeit von Bruchteilen eines Volt genügend schnellere Elektronen vorhanden, die den Na-Dampf anregen und durch die damit verbundenen Verluste den Gradienten in die Höhe treiben.

Einige einzelne Gradientenkurven werden im folgenden Teil III gegeben werden.

*III. Vergrößerung des Normalgradienten durch Verringerung der Elektronenmenge bei konstanter Stromstärke.* Die Menge der verfügbaren Elektronen kann auf Grund folgender Überlegung vollkommen stetig bei gegebener Stromstärke verringert werden: Im Teil II war vorausgesetzt, daß sich die Zylinderelektrode als Anode in der großen Kugel befindet, die Gasstrecke also auch vollständig innerhalb der großen Kugel liegt. Werden dagegen die Pole vertauscht und die Zylinderelektrode als Kathode oben in das Rohr *R* hineingezogen, so ist der Gradient im Rohr viel größer, so groß, daß das Gas im Rohr hell leuchtet, und dieser große Gradient wird so erklärt: Die von der Kathode ausgehenden Elektronen geraten auf ihrem Wege im Rohre entlang zur Gefäßwand, werden dort festgehalten, ziehen Anionen an und werden durch sie neutralisiert, es verschwinden also immer mehr Träger aus der Entladung. Die übrigbleibenden müssen immer schneller strömen, bis ihre Geschwindigkeit so groß geworden ist, daß die nach der Maxwellschen Verteilung schnellsten durch Ionisierungsstöße pro Zentimeter Weg ebenso viel neue Trägerpaare erzeugen, wie an den Wänden verbraucht werden.

Nun denken wir uns die Glimmkathode aus dem weiten Raum allmählich in das Rohr hinein und in ihm in die Höhe gezogen. Dann spielt sich der beschriebene Vorgang unter der Kathode ab und die aus der unteren Rohröffnung austretenden Elektronenmengen müssen immer geringer

und die Elektronen dementsprechend schneller werden, bis die Kathode sich so hoch im Rohr befindet, daß an der unteren Rohröffnung das erwähnte Gleichgewicht zwischen Ionisierung durch Stoß und Rekombination an der Wand besteht. Solange dabei aber die vergrößerte Geschwindigkeit der aus dem Rohr austretenden Elektronen noch nicht zu einer merklichen Ionisierung ausreicht, können sie sich auf ihrem Wege durch den weiten Raum zur Anode nicht vermehren. Sie müssen also den ganzen Raum mit der vergrößerten Geschwindigkeit und infolgedessen mit einem vergrößerten Gradienten zurücklegen. D. h., der Gradient im weiten Raum zwischen unterer Kante des Rohres und der Anode muß um so größer sein, je höher die Kathode im Rohr sich befindet. Erst wenn der Gradient im Rohr so groß geworden ist, daß die aus dem Rohr herausstoßenden Elektronen sich im weiten Raum durch Stoß vermehren können, kann der Gradient im weiten Raum so weit absinken, daß diese Vermehrung aufhört. Der Gradient in der Kugel läßt sich leicht dadurch ermitteln, daß mit Hilfe der außen um die untere Rohrkante herumgelegten Sonde die Spannung zwischen ihr und der unteren Kupferanode elektrostatisch gemessen wird.

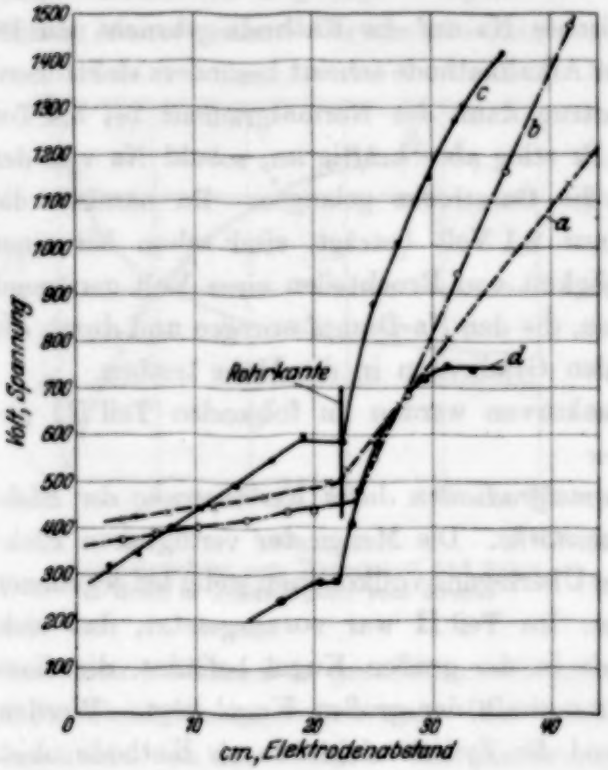



Fig. 3.
Spannung zwischen den Elektroden des Gefäßes der Fig. 1 in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes bei Stickstoff von 2,93 Tor.
*a*) Untere Cu-Elektrode Kathode bei 40 mA. *b*) Desgleichen bei 5 mA. *c*) Obere Zylinderelektrode Kathode bei 40 mA. *d*) Die zu *c*) gehörige Spannung zwischen Sonde und Cu-Anode.

Werden andererseits die Pole vertauscht, so daß die untere Elektrode Kathode ist, so muß offenbar bei einem Hochziehen der Anode in das Rohr im weiten Raum stets der geringe, im Rohr stets der große Gradient vorhanden sein, so daß beide unmittelbar miteinander verglichen werden können.

Diese Vergrößerung des Normalgradienten in einem weiten Raum ohne störende Gefäßwände durch die Rohrwirkung ist der Gegenstand der zweiten Gruppe der Versuche. Bei ihnen ergeben sich in Wasserstoff und Sauerstoff infolge von Schichtbildung im Rohr außerordentlich interessante Erscheinungen.

*a) Stickstoff.* Fig. 3, die bei 2,93 Tor aufgenommen wurde, zeigt typisch den ganzen Erscheinungskomplex. Kurve *a* gibt die Spannung zwischen der unteren Kupferscheibe als Kathode und dem stufenweise gehobenen Eisenhohlzylinder als Anode bei der konstanten Stromstärke von 40 mA; Kurve *b* bei 5 mA. Solange sich die Anode in der weiten Kugel befindet, steigt die Spannung dem Abstand streng proportional. Der Gradient ist konstant und beträgt 1,44 Volt/cm · Tor bei 40 mA und 1,38 bei 5 mA, ist also praktisch von der Stromstärke unabhängig.

Sobald die Anode in das Rohr eingetreten ist (bei 22,4 cm schneidet ihre untere Kante gerade mit der unteren Rohrkante ab), schnellt der Gradient im Rohr auf einen neuen, wieder völlig konstanten Wert in die Höhe. Er beträgt jetzt 11,2 Volt/cm · Tor bei 40 mA und 19,3 bei 5 mA. Im ersten Fall ist die Entladung leuchtend hellgelb, im zweiten violett.

Der Gradient im Rohr sinkt also stark mit steigender Stromstärke, weil die bei höherer Stromdichte ins Gewicht fallende Stufenionisierung den Gradienten verringert.

In der Kugel ändert sich der Gradient beim Eindringen der Anode in das Rohr nicht. Er bleibt 1,4 Volt/cm · Tor, unabhängig von der Stromstärke, weil es hier überhaupt nicht zur Anregung, geschweige denn Ionisierung kommt.

Ganz anders werden die Erscheinungen, wenn der Eisenzylinder zur Kathode, die untere Kupferelektrode zur Anode gemacht werden und nun der Eisenzylinder gehoben wird. Der Eisenzylinder war ein Hohlzylinder, um mit Hilfe der Hohlkathodenwirkung ohne hohen Kathodenfall wesentlich größere Ströme erhalten zu können als mit einer gleich großen massiven Kathode. Befand sich nun die Glimmentladung an der Innenwand des Zylinders, so ergab sich die Kurve *c*. Auch hier ist der Gradient konstant, solange sich der Zylinder in der weiten Kugel befindet, aber viel größer als bei umgekehrter Stromrichtung, nämlich 5,57 Volt/cm · Tor. Dagegen fiel der Gradient sofort auf den kleinen Wert von 1,4 der anderen Stromrichtung, wenn sich die Glimmentladung auf der Außenseite des Zylinders ansetzte. Der Grund liegt auf der Hand. Wenn sich die Glimmentladung im Innern des Zylinders befindet, verschwindet bei der durch die Hohlkathodenwirkung großen Stromdichte des Glimmlichtes ein großer Teil

der Elektronen durch Rekombination, ehe es dem elektrischen Feld gelingt, sie aus dem Zylinder herauszuziehen. Der Gradient muß also entsprechend größer sein.

Beim Hindurchtreten des Zylinders durch die untere Rohrkante steigt die Spannung nicht weiter, sondern fällt sogar ein wenig ab, eine Erscheinung, die noch einer besonderen Untersuchung bedarf. Diese Erscheinung findet sich stets. Sobald aber die untere Kante des Zylinders die untere Rohrkante passiert, steigt die Spannung ganz schroff in die Höhe. Die Ursache hierfür wird deutlich, wenn die Spannung zwischen der unteren Kupferanode und der um das untere Rohrende außen herumgelegten Sonde in Abhängigkeit von der Kathodenstellung im Rohr gemessen wird (Kurve *d*).

Diese Spannung beträgt im Augenblick des Durchtritts der unteren Zylinderkante durch die Rohrkante 280 Volt und steigt dann bei weiterem Heben des Zylinders alsbald bis auf 745 Volt an, wo sie konstant bleibt. Sobald sie konstant geworden ist, hat der Gradient der Kurve *c* in ihrem obersten Teil den gleichen Wert wie im oberen Teil der Kurve *a*. Es ist der Gradient in der positiven Rohrsäule.

Hier tritt also die eingangs abgeleitete Erscheinung ein: In dem Maße, in dem die Eisenzylinderkathode in das Rohr eindringt, werden Elektronen an der Rohrwand verbraucht. Die Geschwindigkeit der übrigbleibenden Elektronen steigt zugleich mit dem Gradienten an, und da in der Kugel keine Elektronenvermehrung stattfindet, weil dazu der Gradient noch nicht ausreicht, muß dieser erhöhte Gradient durch die ganze Kugel hindurch bis zur Anode bestehen bleiben, die Spannung zwischen unterer Rohrkante und unterer Anode also entsprechend steigen. Und zwar ergibt sich der mittlere Gradient in der Kugel beim Endwert der Spannung von 745 Volt zu 11,0 Volt/cm · Tor, d. h., er ist ebenso groß wie in der positiven Säule.

Die positive Säule drückt ihren Gradienten der ganzen weiten Entladungsstrecke in der Kugel auf.

Natürlich muß bei diesem großen Gradienten auch die Entladung in der Kugel leuchten. Das ist in der Tat der Fall, und es konnte ohne Schwierigkeiten derjenige Gradient bestimmt werden, bei dem dieses Leuchten begann. Es ergab sich:

Bei 5,83 Volt/cm · Tor war mit ausgeruhtem Auge noch keine Spur von Leuchten zu sehen.

Bei 6,28 Volt/cm · Tor war ein deutliches Leuchten vorhanden, das bei weiterer Steigung des Gradienten bis auf den Endwert von 11,0 entsprechend an Helligkeit zunahm.

Während aber die Entladung in der positiven Säule schön rein gelb leuchtete, war sie in der weiten Kugel violett. Die Farbe des Leuchtens ist nämlich nicht eine Funktion des Gradienten, sondern der Stromdichte. Die Stromdichte war aber in der weiten Kugel viel geringer. Auch im Rohr geht das gelbe Leuchten in das violette über, wenn die Stromstärke verringert wird, wobei der Gradient noch steigt.

Fig. 4 zeigt die in der weiten Kugel leuchtende Entladung bei dem erzwungenen hohen Gradienten von 11,0 Volt/cm · Tor. Wurde in das Rohr $R$

Fig. 4.

ein wesentlich engeres Rohr eingesetzt, so daß der Rohrgradient wesentlich größer wurde, so hatten genügend Elektronen an der unteren Rohrkante die Ionisierungsenergie. Es wurde also nach ihrem Austritt aus dem Rohr die Zahl der Elektronen so weit vermehrt, daß es nicht mehr zur Anregung kam. Es verblaßte also das Leuchten unter dem Rohr diffus. Die untere Hälfte der Entladung war dunkel. Um also die durch die ganze Kugelstrecke hindurchleuchtende Entladung der Fig. 4 zu erhalten, darf der Rohrdurchmesser weder zu groß noch zu klein sein.

*b) Wasserstoff.* In Wasserstoff zeigen sich im Prinzip ganz die gleichen Erscheinungen wie bei Stickstoff. Sie werden aber dadurch wesentlich

mannigfaltiger und interessanter als bei Stickstoff, daß der Wasserstoff bei geeigneten Drucken und Stromstärken im Rohr Schichten bildet und sich diese Schichten durch Senken der oberen im Rohr befindlichen Kathode Schicht um Schicht aus dem Rohr nach unten herausdrücken lassen. Da nun der Gradient in der Kugel durch die Elektronengeschwindigkeit in der unteren Rohröffnung bedingt ist, spiegeln sich die wechselnden Elektronengeschwindigkeiten zwischen den Schichten im Gradienten der Kugel wieder.

Fig. 5a bis c zeigt die sich dabei abspielenden optischen Erscheinungen bei 0,9 Tor und den angegebenen Stromstärken. Es wurden hier nämlich die Schichten durch geringe Variation der Stromstärke, von der der Schichtabstand abhängig ist, aus dem Rohr herausgedrückt, weil sich die Stromstärke leichter kontinuierlich regeln läßt als die Elektrodenhöhe, zumal es bei ihr auf Bruchteile von Millimetern ankommt. Bei Fig. 5a wölbt sich die unterste Schicht maximal aus dem Rohr heraus. Sie ist dunkelblau, während im Rohr zartrosa und hellblaue Schichten miteinander wechseln, wie überhaupt der auf die angegebene Weise präparierte Wasserstoff außerordentlich farbenprächtige Entladungen ergibt, die an anderer Stelle näher beschrieben werden.

In der sich herauswölbenden Schicht sind viele langsame Elektronen vorhanden. Der Kugelgradient ist infolgedessen gering, die Kugel bis auf die Anodenglimmhaut lichtlos. Werden die Schichten nur noch eine Spur gesenkt, so zerplatzt die vorgewölbte blaue Schicht. In der kritischen Zone befindet sich jetzt eine Schichtlücke. In ihr haben die Elektronen eine wesentlich größere Geschwindigkeit. Genau wie beim Stickstoff überträgt sich diese Geschwindigkeit und damit der in der Schichtlücke herrschende Gradient auf die ganze Kugelstrecke. Der Gradient springt also beim Zerplatzen der blauen Schicht auf 6,87 Volt/cm · Tor in der Kugel in die Höhe (die Spannung Sonde—Anode auf 154 Volt) und es bilden sich infolgedessen in der Kugel die Schichten aus, die Fig. 5b zeigt. Diese Schichten sind lichtschwächer als die im Rohr und wurden infolgedessen nahezu doppelt so lange belichtet.

Werden die Schichten noch weiter herabgedrückt, so nähert sich die nächste Schicht der kritischen Rohröffnung, die Elektronen werden wieder langsamer, die Kugelschichten verringern sich und ziehen sich nach unten, wie Fig. 5c zeigt, bei der der Gradient nur noch 5,36 Volt/cm · Tor beträgt, bis sie beim Vorwölben der nächsten Schicht wieder völlig verschwunden sind und wieder der geringe, den vielen langsamen Elektronen entsprechende Gradient 3,48 Volt/cm · Tor in der Kugel herrscht.

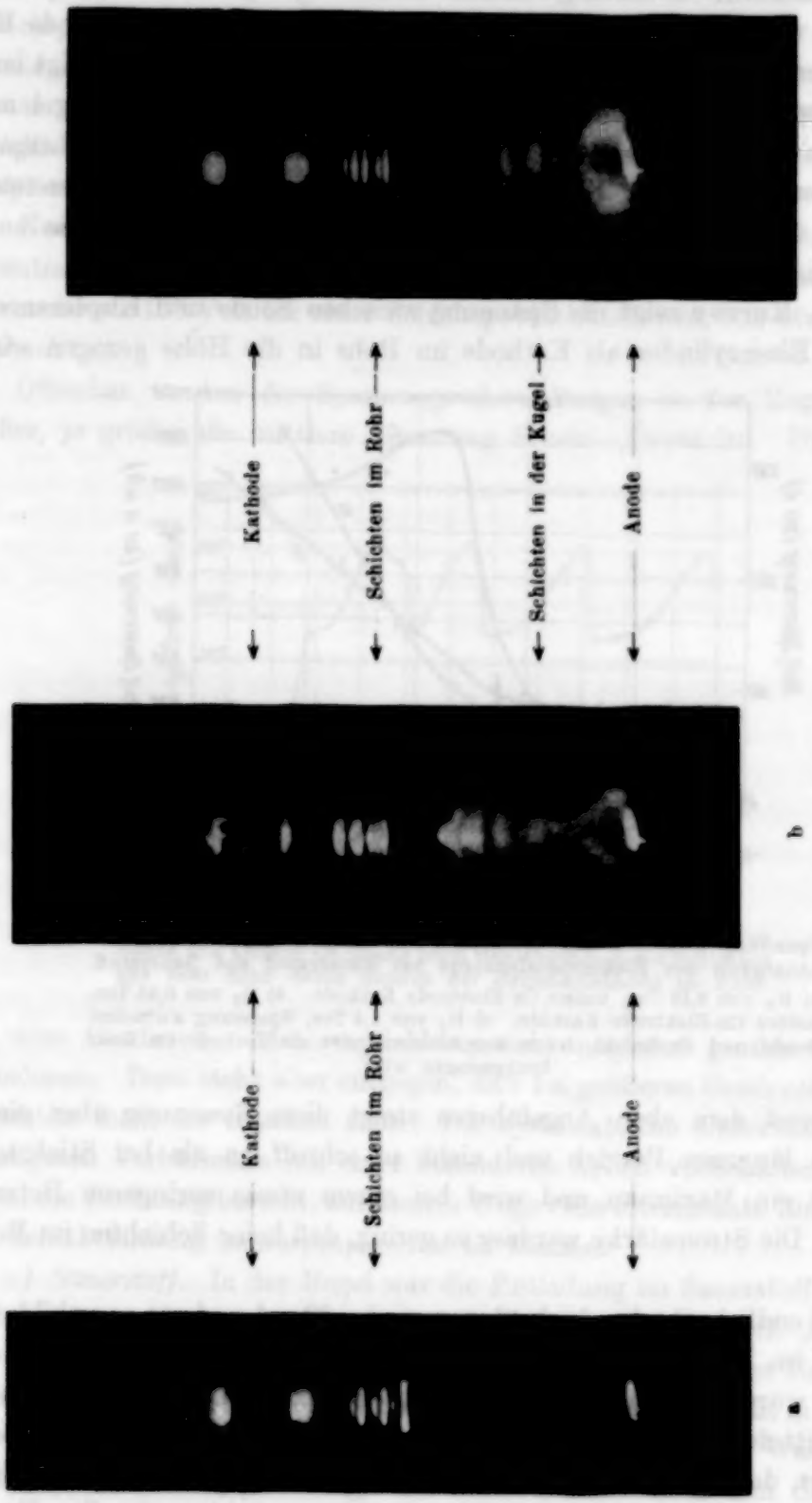

Kathode
Schichten im Rohr
Schichten in der Kugel
Anode
c
$i = 51$ mA
Kathode
Schichten im Rohr
Anode
b
$i = 53$ mA
Kathode
Schichten im Rohr
Anode
a
$i = 57$ mA

Fig. 5a bis c.

In elektrischer Beziehung werden die Erscheinungen durch die Kurve *a* der Fig. 6 wiedergegeben. Dabei ist die untere feste Kupferelektrode Kathode. Der Eisenzylinder wird als Anode hochgezogen. Fig. 6a zeigt konstanten geringen Gradienten von 0,757 Volt/cm · Tor in der Kugel und konstanten großen Gradienten von 8,0 Volt/cm · Tor im Rohr. Der Übergang des Gradienten von der Kugel zum Rohr erstreckt sich bei Wasserstoff durchweg über eine viel größere Strecke als bei Stickstoff, wie auch Fig. 6a zeigt.

Fig. 6, Kurve *c* zeigt die Spannung zwischen Sonde und Kupferanode, wenn der Eisenzylinder als Kathode im Rohr in die Höhe gezogen wird.

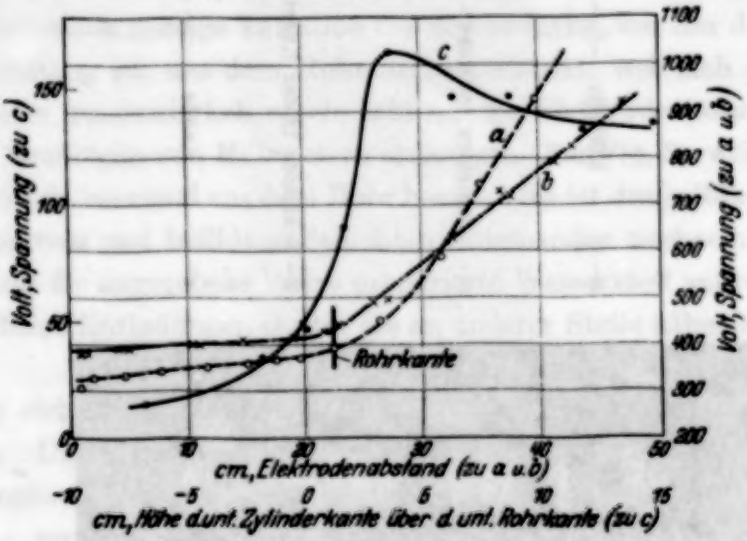



Fig. 6.

Spannung zwischen den Elektroden des Gefäßes der Fig. 1 in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes bei Wasserstoff und Sauerstoff. *a*) $H_2$ von 3,18 Tor, untere Cu-Elektrode Kathode. *b*) $O_2$ von 0,91 Tor, untere Cu-Elektrode Kathode. *c*) $H_2$ von 1,4 Tor, Spannung zwischen Sonde und Cu-Anode, wenn der Eisenzylinder als Kathode im Rohr hochgezogen wird.

Entsprechend dem eben Angeführten steigt diese Spannung über einen wesentlich längeren Bereich und nicht so schroff an als bei Stickstoff, durchläuft ein Maximum und wird bei einem etwas geringeren Betrage konstant. Die Stromstärke war hier so gering, daß keine Schichten im Rohr auftraten.

Fig. 7 endlich gibt die gleiche Spannung bei 30 mA und gut ausgebildeten Schichten im Rohr. Hier ist die Stromstärke konstant gehalten und die Schichten wurden durch Senken der Kathode in Stufen von 1 mm gesenkt. Der Austritt der vier der Kathode nächsten Schichten wurde aufgenommen. Fig. 7 zeigt, daß die Spannung in der Kugel um einen Betrag von reichlich 80 Volt schwankt. Sie zeigt ferner im Einklang mit den visuellen Beob-

achtungen, daß bei der angewandten Hohlkathode die der Kathode nächsten Schichten einen kleineren Abstand voneinander hatten als die folgenden. Ferner ist ein allmähliches Verschleifen der Schichten zu erkennen, was sich daraus erklärt, daß die Versuche an der Grenze der Schichtbildung angestellt wurden. Bei der Aufnahme von Fig. 6c mit 10 mA waren ja überhaupt noch keine Schichten vorhanden.

Nach Fig. 7 wirkt die Anordnung wie ein Multiplikator der Schichtpotentialschwankungen. Unter Umständen wurden Spannungsschwankungen von mehr als 100 Volt bei einer Schichtpotentialdifferenz von etwa 25 Volt beobachtet.

Offenbar werden die Spannungsschwankungen in der Kugel um so größer, je größer die mittlere Spannung Sonde—Anode ist. Diese steigt

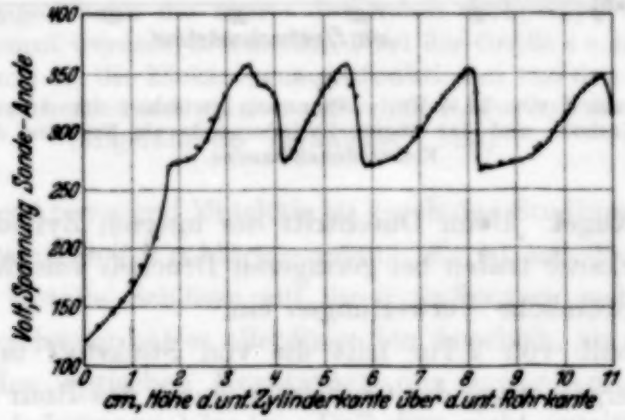



Fig. 7.
Wasserstoff von 1,42 Tor. Spannungsschwankungen zwischen Sonde und unterer Cu-Anode beim Herausdrücken der Schichten aus dem Rohr durch Senken der Zylinderkathode im Rohr.

mit dem Gasdruck. Also empfiehlt es sich, möglichst großen Gasdruck zu nehmen. Dem steht aber entgegen, daß bei größeren Gasdrucken keine Schichten mehr zu erhalten sind. Die systematische Untersuchung der günstigsten Verhältnisse soll einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben, zumal die Hoffnung besteht, auf diesem Wege viele interessante Einzelheiten der Schichtbildung herauspräparieren zu können.

*c) Sauerstoff.* In der Regel war die Entladung im Sauerstoff im Rohr ungeschichtet. Sie verhielt sich dann im Prinzip wie Stickstoff. Allerdings mit zwei Ausnahmen. Erstens ging die durch Erhöhung des Gradienten vom Rohr aus in der Kugel leuchtend gemachte Entladung nicht in geringer, fast konstanter Breite zur Anode wie beim Stickstoff (und Wasserstoff), sondern das bleiche, grünlichgelbe Leuchten nahm nach den Seiten allmählich diffus ab.

Zweitens war der Gradient, wenn die untere Kupferelektrode Kathode war und die Zylinderanode im Rohr hochgezogen wurde, oberhalb von 2 Tor im Rohr genau so groß wie im weiten Raum der Kugel, wie Fig. 8 zeigt (13,54 Tor). Die Rohrwände schienen der Entladung gänzlich gleichgültig zu sein. Gelegentlich war der Gradient im Rohr sogar geringer als

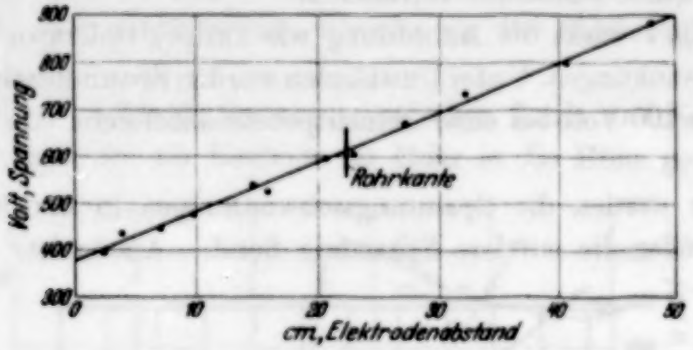



Fig. 8.
Sauerstoff von 13,54 Tor. Spannung zwischen der unteren Cu-Kathode und der oberen Zylinderanode als Funktion des Elektrodenabstandes.

in der weiten Kugel. Beim Durchtritt der unteren Zylinderkante durch die untere Rohrkante traten bei geringeren Drucken von der Stromstärke abhängige, eigentümliche Verwerfungen ein.

Erst unterhalb von 2 Tor tritt die von Stickstoff und Wasserstoff her gewohnte Vergrößerung des Gradienten durch das Rohr ein, dann aber auch gleich sehr schroff. Fig. 6b zeigt einen Gradienten von 1,78 Volt/cm Tor in der Kugel und von 21,5 im Rohr. Der Knick zwischen beiden ist ebenso schroff wie bei Stickstoff.

Wurden bei Sauerstoff Schichten beobachtet, so verhielten sie sich genau wie die des Wasserstoffs. Da dabei nichts prinzipiell Neues auftrat, sei auf Einzelheiten verzichtet.

# Über die Absorption der Metalle im Sichtbaren und Ultravioletten[1]).

Von **Herbert Fröhlich** in Freiburg i. B.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1933.)

1. Es wird gezeigt, daß bei Metallen die Größe $\sigma\, \nu = nk\, \nu^2$ ($\sigma$ = Leitfähigkeitskoeffizient, $n$ = Brechungsindex, $k$ = Absorptionskoeffizient, $\nu$ = Frequenz) den Übergangswahrscheinlichkeiten der Elektronen proportional ist. Insbesondere läßt diese Größe sehr deutlich die Energiebanden der Metalle erkennen, und es besteht prinzipiell die Möglichkeit, aus den experimentellen Daten über die Frequenzabhängigkeit von $n$ und $k$ Lage und Breite dieser Energiebanden bzw. der verbotenen Energiegebiete zu bestimmen. 2. Aus den bis jetzt vorliegenden Messungen kann die Breite des ersten verbotenen Gebietes bei Cu, Ag und Au bestimmt werden. 3. Aus dem Wert der Größe $\sigma\, \nu$ kann man folgern, daß bei Cu, Ag und Au die Elektroneneigenfunktionen von den Eigenfunktionen freier Elektronen bedeutend stärker abweichen als bei den Alkalimetallen (ungefähr im Verhältnis 1 : 20).

Der Bau der Atome und Moleküle ist durch das Studium ihrer optischen Eigenschaften weitgehend geklärt worden. Es ist naheliegend, auch aus der Optik der Metalle Schlüsse auf ihren Aufbau zu ziehen. Bei oberflächlicher Betrachtung hat es allerdings den Anschein, als ob man bei den Metallen aus den optischen Konstanten nur wenig Aufschluß über die Energieniveaus bekommen könnte. Daß dies nicht zutrifft, sondern daß man sehr weitgehende Kenntnis der Energiestufen der Metalle erwarten kann, wenn es nur gelingt, die optischen Konstanten weit genug ins Ultraviolett zu verfolgen, soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden.

*§ 1.* Nach den in den letzten Jahren entwickelten Vorstellungen über den Bau der Metalle bestehen die erlaubten Energiewerte aus Banden, deren Breite mit wachsender Energie zunimmt[2]). Man kann sich diese Energiebanden aus zwei Grenzfällen entstanden denken. Entweder man geht aus von dem isolierten Metallatom: dann bedeutet die Energiebande ein unter Einwirkung der Nachbaratome verbreitertes und verschobenes Energieniveau dieses Atoms. Oder man geht aus von den vollständig freien Elektronen: dann müssen durch Interferenz der an den einzelnen Gitterpunkten des Metalls gestreuten Elektronen gewisse Energiewerte ausgeschlossen

[1]) Freiburger Habilitationsschrift (I. Teil); vgl. H. Fröhlich, Naturwissenschaften **20**, 906, 1932.

[2]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1929; Ph. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930; R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930.

werden, d. h. das kontinuierliche Eigenwertspektrum der freien Elektronen wird von einzelnen verbotenen Gebieten durchzogen.

Nun gibt es eine sehr wichtige Auswahlregel, die besagt, daß optische Übergänge innerhalb einer Bande verboten sind und daß von einem bestimmten Zustand der einen Bande Übergänge nur in einen einzigen Zustand einer anderen Bande erlaubt sind[1]). (Exakte Gültigkeit nur für ideales Gitter).

Auf Grund dieser Auswahlregel werden wir im Absorptionsspektrum der Metalle einzelne breite Absorptionsbanden erwarten, aus deren Lage und Breite man auf die Lage und Breite der Energiebanden schließen kann und deren Intensität um so größer ist, je stärker die Abweichung der Elektronen von freien Elektronen ist, denn freie Elektronen zeigen überhaupt keine derartige Absorption.

Außer dieser Bandenabsorption hat man aber noch die übliche kontinuierliche Absorption der Metalle zu beachten. Diese besteht nur im Ultrarot aus der Absorption infolge Zusammenstößen der Leitungselektronen mit dem Metallgitter[2]). Für größere Frequenzen ist auch *die* Absorption wesentlich, die durch Durchbrechung der Auswahlregel entsteht. Diese Durchbrechung der Auswahlregel wird im wesentlichen verursacht durch die Störung der Eigenfunktion infolge der Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen und infolge der Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Man muß hier zwischen einem temperaturunabhängigen Teil (Wechselwirkung der Elektronen untereinander; Nullpunktsenergie des Gitters) und einem temperaturabhängigen Teil unterscheiden. Diese ganze kontinuierliche Absorption ist im Gebiet größerer Frequenzen sehr kompliziert und gegenwärtig kaum befriedigend zu behandeln[3]). Weil sie aber ziemlich monoton verläuft, läßt sich die Bandenabsorption von ihr einigermaßen separieren.

Unsere Aufgabe ist es nun, aus den experimentell gemessenen optischen Konstanten die Bandenabsorption zu ermitteln und aus dieser Schlüsse auf die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Elektronen zu ziehen. Dabei dürfen wir aber nicht unmittelbar von dem Absorptionskoeffizienten $k$ auf

[1]) R. de L. Kronig, I. Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929.

[2]) R. de L. Kronig, I., l. c. und II. Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 255, 1931; Y. Fujioka, ZS. f. Phys. **76**, 537, 1932. R. de L. Kronig behandelt in I auch die Bandenabsorption und zeigt, daß qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment vorhanden ist. Er geht aber nicht näher auf den Zusammenhang mit den Energiebanden ein.

[3]) Im Gebiet kleiner Frequenzen vereinfacht sie sich sehr, weil infolge des Pauliprinzips nur die Elektronen, die am *Rand* der Fermiverteilung sitzen, mitwirken, also die gleichen Elektronen, die die Leitfähigkeit bedingen. Daher rührt in diesem Gebiet der einfache Zusammenhang mit dem Widerstand!

die Übergangswahrscheinlichkeiten schließen und etwa aus einem Minimum von $k$ ein Minimum der Übergangswahrscheinlichkeiten folgern[1]). Eine genauere Untersuchung (§ 6) wird zeigen, daß es vielmehr auf die Größe $nk\nu^2 = \sigma\nu$ ankommt. ($\nu$ = Frequenz des auffallenden Lichtes; $n$ = Brechungsindex; $k = n\varkappa$ = Absorptionskoeffizient; $\varkappa$ = Absorptionsindex; $\sigma$ = Leitfähigkeitskoeffizient). Diese Größe setzt sich, wie in § 6 gezeigt wird, additiv zusammen aus der zu der betreffenden Frequenz gehörenden Bandenabsorption und aus dem Anteil der kontinuierlichen Absorption. Bei den experimentellen Werten für $nk\nu^2$ (Fig. 1 bis 4) sind ohne weiteres die Absorptionsbanden zu erkennen. Allerdings ist man vorläufig bei den meisten Metallen auf die erste Bande beschränkt, denn die höheren Banden liegen so weit im Ultraviolett, daß bis jetzt noch kein experimentelles Material vorliegt.

Die wichtigsten Ergebnisse, die man aus den vorliegenden Experimenten erhalten kann, sind:

1. Es wird die Breite des ersten verbotenen Gebietes bei Cu, Ag und Au bestimmt (§ 8).

2. Die Elektroneneigenfunktionen dieser Metalle zeigen bedeutend stärkere Abweichungen von den Eigenfunktionen freier Elektronen als dies bei den Alkalimetallen der Fall ist. Während bei diesen die Annahme vollständig freier Elektronen eine sinnvolle Näherung ist, muß bei Cu, Ag und Au diese Annahme zu unexakten physikalischen Ergebnissen führen. In Übereinstimmung damit sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitstheorie[2]). Bei den Alkalien hat der berechnete Widerstand die richtige Größenordnung während etwa bei Gold der berechnete Wert um einen Faktor 10 vom tatsächlichen abweicht!

Im folgenden sollen nun die Rechnungen und Diskussionen im einzelnen durchgeführt werden.

*§ 2. Die Dispersionsformel.* Wir bringen zunächst eine Ableitung der bekannten Dispersionsformel für Metalle, der wir unter Berücksichtigung der Auswahlregel eine einfache Form geben können, die die Grundlage für die Diskussion der Metallabsorption bildet.

Wir gehen von einem Metallwürfel aus, dessen Länge $L$ klein gegen die Lichtwellenlänge sei.

Es sei die normierte Eigenfunktion eines Elektrons

$$u_k = \psi_k e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t}. \tag{1}$$

[1]) Wie S. Schubin, ZS. f. Phys. **73**, 273, 1932.
[2]) Vgl. L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931.

$E_k$ ist der zugehörige Eigenwert. Diese Eigenfunktion wird durch eine einfallende, polarisierte Lichtwelle gestört. Ihr elektrischer Vektor $\mathfrak{E}$ ist:

$$\mathfrak{E} = \mathrm{E}_x = E \sin (2\pi \nu t - (\mathfrak{R}, \mathfrak{r})) \tag{2}$$

$\nu$ = Frequenz; $\mathfrak{r}$ = Ortsvektor; $\mathfrak{R}$ = Ausbreitungsvektor.

$|\mathfrak{R}| = 2\pi\nu/c$. Die Dämpfung der einfallenden Welle kann hier vernachlässigt werden, weil $L$ klein vorausgesetzt ist. Die gestörte Eigenfunktion sei $u$. Wir setzten wie üblich:

$$u = \sum_n a_n (t)\, u_n \tag{1a}$$

und bestimmen die $a_n$ nach der Methode der Variation der Konstanten[1]). Danach ist:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\mathrm{d}a_n}{\mathrm{d}t} = \mu \sum_m a_m p_{mn} \left\{ e^{\frac{2\pi i}{h}(E_m - E_n + h\nu)t} + e^{\frac{2\pi i}{h}(E_m - E_n - h\nu)t} \right\}, \tag{3}$$

$$\mu = \frac{eE}{4\pi m \nu}, \tag{4}$$

$$p_{mn} = \frac{h}{2\pi i} \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_m \,\mathrm{d}\tau = p_{nm}^*. \tag{5}$$

Die Retardierung ist dabei vernachlässigt.

Im Anfangszustand ist:

$$a_n = \delta_{kn}.$$

Das Eigenwertspektrum sei durchweg diskret.

Die Lösung setzen wir in ähnlicher Weise wie Weisskopf und Wigner[2]) an:

$$a_k = e^{-2\pi\gamma_k t}. \tag{6}$$

Die Dämpfung $\gamma_k$ berechnet sich wie bei Weisskopf und Wigner. Wir wollen jedoch allgemeiner unter $\gamma_k$ die gesamte Dämpfung des Zustandes $k$ verstehen, also nicht nur die durch die optischen Übergänge bedingte Dämpfung.

Wir setzen (6) in (3) ein und erhalten in erster Näherung wegen $a_k \gg a_n$:

$$a_n = \mu p_{kn} \left\{ \frac{e^{2\pi i(\nu_{kn} + \nu + i\gamma_k)t} - 1}{h\nu_{kn} + h\nu + ih\gamma_k} + \frac{e^{2\pi i(\nu_{kn} - \nu + i\gamma_k)t} - 1}{h\nu_{kn} - h\nu + ih\gamma_k} \right\} \tag{7}$$

mit

$$h\nu_{kn} = E_k - E_n. \tag{8}$$

---

[1]) G. Wentzel, Phys. ZS. **29**, 321, 1928.

[2]) V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930.

Wir bilden die $X$-Komponente der Stromdichte:

$$S_x^k = \frac{e}{m}\,\frac{h}{4\pi i}\left(u^*\frac{\partial u}{\partial x} - u\frac{\partial u^*}{\partial x}\right)$$

und mitteln dann noch über das ganze Gebiet

$$S_x^k = \frac{e}{m}\,\frac{h}{4\pi i}\,\frac{1}{L^3}\int u^*\frac{\partial u}{\partial x}\,\mathrm{d}\tau.$$

$L$ ist die Länge des Metallwürfels.

Wir erhalten mit (1a), (5), (6) und (7) unter Berücksichtigung, daß $a_k > a_n$ ist:

$$S_x^k = \frac{e}{m}\,\frac{\mu}{L^3}\,e^{-2\pi\gamma_k t}\sum_{k\neq n}{}'\,|p_{kn}|^2\left\{\frac{e^{2\pi i(\nu+i\gamma_k)t}-e^{-2\pi i\nu_{kn}t}}{h\nu_{kn}+h\nu+ih\gamma_k}\right.$$
$$+\frac{e^{-2\pi i(\nu-i\gamma_k)t}-e^{-2\pi i\nu_{kn}t}}{h\nu_{kn}-h\nu+ih\gamma_k}+\frac{e^{-2\pi i(\nu-i\gamma_k)t}-e^{+2\pi i\nu_{kn}t}}{h\nu_{kn}+h\nu-ih\gamma_k}$$
$$\left.+\frac{e^{2\pi i(\nu+i\gamma_k)t}-e^{2\pi i\nu_{kn}t}}{h\nu_{kn}-h\nu-ih\gamma_k}\right\}.$$

Von diesem Strom interessiert uns nur *der* Anteil, der von der Frequenz des auffallenden Lichtes abhängt. [Der andere Teil wurde schon verschiedentlich diskutiert[1]).] Außerdem berücksichtigen wir das Pauli-Prinzip, indem wir $|p_{kn}|^2$ mit $f_k(1-f_n)$ multiplizieren, wo $f_k$ bzw. $f_n$ die mittleren Besetzungszahlen für den Anfangs- bzw. Endzustand sind. Wir erhalten dann mit (4) unter Vernachlässigung der Dämpfung:

$$S_x^k = \frac{e^2E}{2\pi m^2L^3h\nu}\sum_n{}'\,|p_{kn}|^2 f_k(1-f_n)\left\{\left[\frac{\nu_{kn}-\nu}{(\nu_{kn}-\nu)^2+\gamma_k^2}\right.\right.$$
$$\left.+\frac{\nu_{kn}+\nu}{(\nu_{kn}+\nu)^2+\gamma_k^2}\right]\cos 2\pi\nu t$$
$$\left.+\left[\frac{\gamma_k}{(\nu_{kn}-\nu)^2+\gamma_k^2}+\frac{\gamma_k}{(\nu_{kn}+\nu)^2+\gamma_k^2}\right]\sin 2\pi\nu t\right\}. \qquad (9)$$

Den Gesamtstrom $S_x$ erhalten wir durch Summation über alle Elektronen unter Hinzufügung des Stromes $J_x$, der durch Mitschwingen der Elektronen infolge der Leitfähigkeit zustande kommt. Auf diesen Anteil $J_x$ kommen wir später noch einmal zurück (§ 5).

Es wird also:

$$S_x = \sum_k S_x^k + J_x. \qquad (10)$$

[1]) Vgl. Y. Fujioka, l. c.

*§ 3.* Wir müssen jetzt die Matrixelemente $p_{kl}$ für den Fall der Metalle spezialisieren. Wir machen dazu die Annahme, daß das periodische Gitterpotential $V$ sich darstellen lasse in der Form $V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$. Das bedeutet, daß die Eigenfunktionen $\psi(x, y, z)$ nach $x$, $y$ und $z$ separierbar sind. Es sei $\chi$ die $X$-Komponente. Nach Bloch[1]) ist dann:

$$\chi = Ne^{ikz} \sum_{-\infty}^{\infty}{}_n a_n^k e^{\frac{2\pi i}{a} nz} \tag{11}$$

Dabei ist:

$a$ = Gitterkonstante;

$k$ entspricht beim Übergang zu freien Elektronen der Wellenzahl.

Die Eigenwerte $E_k$ sind zu einzelnen Banden zusammengefaßt. Immer wenn $|k| = \frac{z\pi}{a}$ $(z = 0, 1, \ldots)$ ist, beginnt eine neue Bande. Die Zahl der Eigenfunktionen innerhalb einer Bande ist unter Berücksichtigung der Spinentartung doppelt so groß wie die Zahl der Gitterpunkte.

$N$ ist Normierungsfaktor.

Die Konstanten $a_n$ seien so normiert, daß $N = 1$ für $L = 1$.
Aus den Orthogonalitätsbedingungen folgt dann:

$$\sum_{m,\,n} a_m^k (a_n^l)^* = 0, \tag{12}$$

wenn

$$\left.\begin{aligned} k - l + \frac{2\pi}{a}(m - n) &= 0, \\ \text{d. h. für} \qquad k - l &= \frac{2\pi}{a} r; \quad r = 0, \pm 1, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Es ist leicht einzusehen (vgl. R. de Kronig I l. c.), daß $p_{kl}$ nur dann von Null verschieden ist, wenn die Auswahlregel (13) erfüllt ist. Ist (13) erfüllt, so erhalten wir unter Berücksichtigung von (5):

$$p_{kl} = \frac{h}{a} \sum_m a_m^k (a_{m+r}^l)^* \cdot \delta_{k-l,\,\frac{2\pi}{a} r}. \tag{14}$$

Die Übergänge mit der kleinsten Energiedifferenz entsprechen, falls $k$ positiv und in der ersten Energiebande ist, dem Wert $r = -1$, d. h. $l = k - \frac{2\pi}{a}$; denn wegen $k < \frac{\pi}{a}$ wird dann $\frac{\pi}{a} < |l| < \frac{2\pi}{a}$, d. h. $l$ liegt dann in der zweiten Energiebande. Die kleinste Energiedifferenz, die hierbei auftritt, ist gleich der Breite des ersten verbotenen Gebietes. Für $k < 0$ ist der entsprechende Übergang durch $r = 1$ gegeben.

[1]) F. Bloch, l. c.

*§ 4.* Wir interessieren uns jetzt für den Teil von $\sum S_x^k$, der mit $\sin 2\pi\nu t$ proportional ist, das ist im wesentlichen der Teil

$$T = \sum_{n,k}{}' |p_{kn}|^2 \left[\frac{\gamma_k}{(\nu_{kn}-\nu)^2+\gamma_k^2} + \frac{\gamma_k}{(\nu_{kn}+\nu)^2+\gamma_k^2}\right] f_k(1-f_n). \quad (15)$$

Wir bemerken zunächst, daß die Dämpfung $\gamma_k$ klein ist im Vergleich zu den uns hier interessierenden Frequenzen. [Nach Fujioka (l. c.) ungefähr 1 : 100!]. In der Umgebung von $\nu = \pm\nu_{kn}$ hat daher $T$ ein sehr steiles Maximum. Ist dagegen diese Bedingung für keinen Elektronenzustand erfüllt, fällt also $\nu$ nicht in eine Absorptionsbande, so ist $T$ sehr klein — wir können in diesem Falle $T = 0$ setzen[1]). Wir können ferner das Glied $\frac{\gamma_k}{(\nu_{kn}-\nu)^2+\gamma_k^2}$ weglassen, denn wegen $h\nu_{kn} = E_k - E_n$ liegt der Endzustand $E_n$, solange $\nu < \nu_k$ ist tiefer als $E_k$, also wird der Faktor $f_k(1-f_n)$ (Pauli-Prinzip!) ungefähr Null, denn wenn der Ausgangsterm $E_k$ besetzt ist, so ist der niederere Term $E_n$ bestimmt besetzt. Ist dagegen $\nu > \nu_k$, so kann in diesem Gliede überhaupt keine Resonanz auftreten. Wir lassen ferner den Faktor $f_k(1-f_n)$ weg und setzen fest, daß $T$ auch dann immer Null ist, wenn die betreffende Absorption mit dem Pauli-Prinzip nicht verträglich ist. (Bei einwertigen Metallen kommt das nie vor!)

Wir werten zunächst die Summe über $k$ aus, das ist die Summierung über alle Elektronen. Wir verwandeln durch Grenzübergang die Summe in ein Integral und berücksichtigen, daß die Matrixelemente nur von den $X$-Komponenten der Energie abhängen. Außerdem ist:

$$h\nu_{kn} = E_k - E_n = E_{xk} - E_{xn}. \quad (8a)$$

$E_x = X$-Komponente der Energie $E$.

Wir können demnach die Integration über die $Y-Z$-Komponenten sofort ausführen und erhalten aus (15):

$$T = \sum_n \int |p_{kn}|^2 \frac{\gamma_k}{(\nu_{kn}+\nu)^2+\gamma_k^2} L^3 \varrho(E_{xk})\, \mathrm{d}E_{xk}. \quad (16)$$

$\varrho$ ist gegeben durch

$$\int \varrho(E_x)\, \mathrm{d}E_x = \mathfrak{N}, \quad (17)$$

$\mathfrak{N}$ = Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter.

$\varrho(E_x)\, \mathrm{d}E_x$ = Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter mit einer $X$-Komponente der Energie zwischen $E_x$ und $E_x + \mathrm{d}E_x$, bei beliebiger $Y-Z$-Komponente.

[1]) Für das Glied $\cos 2\pi\nu t$ hätten wir nicht den gleichen Schluß ziehen können, weil dieses Glied in der Resonanzstelle das Vorzeichen wechselt.

Wir führen in (16) zuerst die Summe über $n$ aus. Wir hatten vorausgesetzt, daß $\nu$ in eine Absorptionsbande fällt, anderenfalls war $T = 0$. Auf Grund der Auswahlregel für die $p_{kn}$ [(13), § 3] brauchen wir wegen des Resonanznenners nur das eine Summenglied, das der betreffenden Absorptionsbande entspricht berücksichtigen. (16) wird also schließlich:

$$T = |p(\nu)|^2 \varrho(\nu) \frac{h}{2} L^3. \tag{18}$$

$p(\nu)$ ist dabei dasjenige Matrixelement $p_{kn}$, für das $E_n - E_k = h\nu$ ist. Wegen der Auswahlregel (13) ist dies höchstens für *ein* $p_{kn}$ der Fall, nämlich immer dann, wenn $\nu$ in eine Absorptionsbande fällt. Ist dies nicht der Fall, oder ist der Übergang durch das Pauli-Prinzip verboten, so ist $p(\nu) = 0$. $\varrho(\nu)$ ist die Besetzungszahl des zu dem betreffenden Übergang gehörenden Ausgangszustandes.

*§ 5.* Zur Bildung des Gesamtstromes $S_x$ [Gleichung (10)] brauchen wir noch den Oszillationsstrom $J_x$. Man berechnet [vgl. Fujjoka (l. c.), Gleichung (22)]

$$J_x = \frac{e^2 E J \Re}{2\pi m} \frac{\Gamma_0 \sin 2\pi\nu t - \nu \cos 2\pi\nu t}{\nu^2 + \Gamma_0^2}. \tag{19}$$

Dabei ist $\Gamma_0$ eine mittlere Dämpfung, die von Fujioka zu etwa $10^{13}$ sec$^{-1}$ für Na, Ag und Au abgeschätzt wurde. $J$ ist eine Größe, die um so kleiner ist, je mehr die Eigenfunktionen der Elektronen von denen freier Elektronen abweichen.

Wir müssen noch eine Bemerkung zur Berechnung des Oszillationsstromes $J_x$ machen. $J_x$ ist nur dann von Null verschieden, wenn wir uns im kontinuierlichen Eigenwertsspektrum befinden, d. h. wenn die Breite benachbarter Energieterme größer wird als ihr Abstand. Das kann wichtig sein für das Verhalten sehr dünner Schichten, denn bei diesen müssen unterhalb einer gewissen Dicke die Oszillationsschwingungen senkrecht zur Metalloberfläche aufhören, weil die benachbarten Energieterme mit abnehmender Schichtdicke immer weiter auseinanderrücken.

Für den Grenzfall freier Elektronen läßt sich das alles sehr leicht zeigen, denn in diesem Fall kann man die Rechnung exakt durchführen. Die auffallende Lichtwelle und die Eigenfunktionen seien wieder, wie in § 2, durch Gleichung (1) und (2) gegeben. Für freie Elektronen ist bekanntlich

$$p_{kn} = p_{kk}\, \delta_{k,n}{}^{1}). \tag{5a}$$

Zur Lösung setzen wir nach der Methode der Variation der Konstanten

$$u = \sum a_n(x)\, u_n,$$

[1]) Im diskreten Spektrum gilt dies bis auf kleine Oberflächenbeiträge, die wir hier vernachlässigen können.

dabei ist nach (3) wegen (5a):

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\mathrm{d}\,a_n}{\mathrm{d}\,t} = \mu\, a_n\, p_{n\,n}\, 2\cos 2\pi\nu t.$$

Dieses Gleichungssystem gilt bekanntlich exakt, ohne Vernachlässigung. Wir können es auch exakt lösen. Ist im Anfangszustand

$$a_n(0) = a_k(0)\,\delta_{k\,n},$$

so wird

$$a_n = a_k(0)\,\delta_{k\,n}\, e^{\frac{4\pi i}{h}\mu\, p_{k\,k}\frac{\sin 2\pi\nu t}{2\pi\nu}}.$$

Im diskreten Spektrum ist $\psi_k = \sin kx$, also $p_{kk} = 0$. Hier wird der Strom also Null! Im kontinuierlichen Spektrum ist $\psi_k = e^{ikx}$ also $p_{kk} = \frac{hk}{2\pi}$, daher ist

$$u = a_k(0)\, e^{ikx + \frac{2\pi i}{h}E_k t + \frac{tk}{2\pi}\frac{eE}{m\nu}\frac{\sin 2\pi\nu t}{2\pi\nu}}.$$

Wir bilden zunächst die Dichte, indem wir im Sinne der Normierung über ein kleines Energieintervall integrieren.

$$d = u^* \int_{\Delta E} u\,\mathrm{d}\,E = |a_k|^2 \int_{\Delta E} e^{i\left(\frac{\mathrm{d}\,k}{\mathrm{d}\,E}\right)_{E_k}\Delta E_k x + \frac{2\pi i}{h}\Delta E_k t + \frac{teE}{2\pi m\nu}\left(\frac{\mathrm{d}\,k}{\mathrm{d}\,E}\right)_{E_k}\frac{\sin 2\pi\nu t}{2\pi\nu}}$$

dabei ist

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,k}{\mathrm{d}\,E}\right)_{E_k} = \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2}\right)^{1/2}\frac{1}{2\sqrt{E_k}} = \frac{2\pi}{h v_k};\quad \left(E_k = \frac{m}{2}v_k^2;\ \frac{8\pi^2 m}{h^2}E_k = k^2!\right)$$

also

$$d = \frac{\sin A}{A}\Delta E\, 2|a_k|^2,$$

wobei

$$A = \frac{2\pi}{h v_k}x + \frac{2\pi}{h}t + \frac{2\pi}{h v_k}\frac{eE}{2\pi m\nu}\frac{\sin 2\pi\nu t}{2\pi\nu}.$$

$d$ ist nur in der Umgebung $A = 0$ groß! Der daraus berechnete Strom $e\,\mathrm{d}\,x/\mathrm{d}\,t$ setzt sich aus dem ungestörten Stromanteil und aus dem überlagerten Oszillationsanteil zusammen:

$$J_x = e\frac{\mathrm{d}\,x}{\mathrm{d}\,t} = e\,v_k + \frac{eE}{2\pi m\nu}\cos 2\pi\nu t.$$

Dasselbe Ergebnis erhält man aber auch, wenn man im diskreten Spektrum ein Wellenpaket zusammensetzt, d. h. die Mittelung über ein kleines Energieintervall künstlich herbeiführt. Ein derartiges Wellenpaket entspricht aber keinem stationären Zustand, d. h. also keinem scharfen Eigenwert und das ist gleichbedeutend mit unseren Voraussetzungen.

*§ 6.* Wir nehmen jetzt in üblicher Weise Anschluß an die klassische Optik, indem wir für den klassischen Strom den wellenmechanisch berechneten einsetzen.

Wir schreiben den Strom $S_x$ (10) in der Form:

$$S_x = S_1 \sin 2\pi\nu t + S_2 \cos 2\pi\nu t,$$

$S_1$ und $S_2$ sind durch (9), (18) und (19) gegeben, und zwar ist:

$$S_1 = \frac{e^2 E}{4\pi m^2 \nu} |p(\nu)|^2 \varrho(\nu) + \frac{e^2 E J \Re}{2\pi m} \frac{\Gamma_0}{\nu^2 + \Gamma_0^2}, \tag{20}$$

$$S_2 = \frac{e^2 E}{2\pi m^2 L_3 h \nu} \sum_k \sum_n' |p_{kn}|^2 f_k (1 - f_n) \left[ \frac{\nu_{kn} - \nu}{(\nu_{kn} - \nu)^2 + \gamma_k^2} + \frac{\nu_{kn} + \nu}{(\nu_{kn} + \nu)^2 + \gamma_k^2} \right] - \frac{e^2 E J \Re}{2\pi m} \frac{\nu}{\nu^2 + \Gamma_0^2}. \tag{21}$$

Es sei:

$n$ = Brechungsindex; $\sigma$ = Leitfähigkeitskoeffizient; $k = n\varkappa$ = Absorptionskoeffizient; $\varepsilon$ = Dielektrizitätskonstante; $\varkappa$ = Absorptionsindex.

Der elektrische Vektor im Metallinneren ist unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit den Elektronen:

$$\mathfrak{E} = E e^{-\frac{2\pi\nu}{c} k} \sin\left(2\pi\nu t - n(\mathfrak{R}, \mathfrak{r})\right).$$

Nach den Gesetzen der klassischen Metalloptik ist daher:

$$\sigma = n k \nu = \frac{S_1}{E}; \tag{22a}$$

$$\varepsilon = n^2 - k^2 = 1 + \frac{2 S_2}{E \nu}, \tag{22b}$$

d. h. also es ist mit (20):

$$n k \nu^2 = \frac{e^2}{4\pi m^2} \varrho(\nu) |p(\nu)|^2 + \frac{e^2 J \Re}{2\pi m} \frac{\Gamma_0 \nu}{\nu^2 + \Gamma_0^2}. \tag{23}$$

Das erste Glied der rechten Seite von (23) ist der Anteil der Bandenabsorption, das zweite Glied stellt den Anteil der kontinuierlichen Absorption dar.

*§ 7.* Wir wollen, bevor wir die Diskussion von (23) beginnen, uns noch über die ungefähre Lage der ersten Absorptionsbande orientieren. Dazu gehen wir vom Grenzfall gebundener Elektronen aus. Nach Bloch (l. c.) sind die Eigenwerte:

$$E_t = E_{0t} + \alpha_t - \beta_t \left( \cos \frac{2\pi}{G_1} k_1 + \cos \frac{2\pi}{G_2} k_2 + \cos \frac{2\pi}{G_3} k_3 \right). \tag{24}$$

$E_0$ ist das $k$-te Energieniveau des isolierten Atoms. $\alpha_k$ bezieht sich auf die statische Wechselwirkung mit der Umgebung und $\beta_k$ auf die Austausch-

wechselwirkung. $G_1, G_2, G_3$ sind die Zahl der Gitterpunkte in der $X$-, $Y$- und $Z$-Richtung.

Die Eigenfunktionen lauten:

$$\psi_t = \sum_{g_1, g_2, g_3} e^{\frac{2\pi i}{G_1} k_1 g_1 + \frac{2\pi i}{G_2} k_2 g_2 + \frac{2\pi i}{G_3} k_3 g_3} \varphi^t_{g_1 g_2 g_3}.$$

Die Summe geht über alle Gitterpunkte $g_1 g_2 g_3$.

$\varphi^t_{g_1 g_2 g_3}$ ist die Eigenfunktion des isolierten Atoms am Gitterpunkt $g_1, g_2, g_3$. $E_{0t}$ möge nicht entartet sein.

Wir bilden das Matrixelement $p_{t,l}$ und berücksichtigen, daß $\psi_{g_1, g_2, g_3}$ nur in der Umgebung des Gitterpunktes $g_1 g_2 g_3$ wesentlich von Null verschieden ist. Es ist in erster Näherung:

$$p_{t,l} = \frac{h}{2\pi i} \sum_{\substack{g_1 g_2 g_3 \\ h_1 h_2 h_3}} e^{2\pi i \frac{k_1 g_1 - l_1 h_1}{G_1} + \cdots} \int \varphi^t_{g_1 g_2 g_3} \frac{\partial}{\partial x} \varphi^l_{h_1 h_2 h_3} \, d\tau$$

$$\simeq \frac{h}{2\pi i} \sum_{g_1 g_2 g_3} e^{2\pi i \frac{k_1 - l_1}{G_1} + \cdots} \int \varphi^t_{g_1 g_2 g_3} \frac{\partial}{\partial x} \varphi^l_{g_1 g_2 g_3} \cdot d\tau.$$

Die Summe über $g_1 g_2 g_3$ ist nur dann von Null verschieden, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$\begin{aligned} k_1 - l_1 &= z_1 \\ k_2 - l_2 &= z_2 \qquad z_{1,2,3} = 0, \pm 1, \ldots \\ k_3 - l_3 &= z_3 \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von (24) wird die Energiedifferenz $E_l - E_t$:

$$E_l - E_t = E_{0l} - E_{0t} + (\alpha_{0l} - \alpha_{0t}).$$

Sie ist unabhängig von $\beta_l$ bzw. $\beta_t$. Wir haben also in erster Näherung eine Absorptionslinie, deren Frequenz größer ist als die Resonanzlinie des isolierten Atoms. In nächster Näherung dürfen wir eine Absorptions*bande* erwarten, deren Maximum an dieser Stelle liegt.

*§ 8. Diskussion.* Wir kommen jetzt zur Diskussion der Formel (23), die uns den Zusammenhang zwischen optischen Konstanten und Elektronenübergangswahrscheinlichkeiten gibt. Wir schreiben sie in der Form:

$$n k \nu^2 = K + \frac{e^2}{4\pi m^2} \varrho(\nu) |p(\nu)|^2.$$

In den Fig. 1 bis 4 ist $nk\nu^2$ für einige Metalle aufgetragen. Wir bestätigen zunächst ganz allgemein, daß sich auf dem kontinuierlichen Grund $K$ die durch $\varrho(\nu)|p(\nu)|^2$ gegebenen Absorptionsbanden erheben.

Wir wollen zuerst die Metalle Cu, Ag und Au diskutieren. Dabei müssen wir uns darüber klar sein, daß die bis jetzt vorliegenden experimentellen Werte keine allzu große Genauigkeit beanspruchen können. Man vergleiche

Fig. 1. Ag. Messungen von Minor.

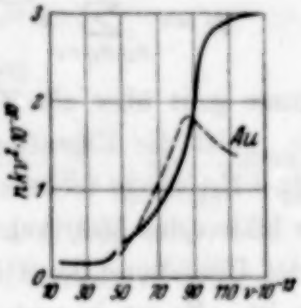



Fig. 2. Au. – – – Messungen von Meier, ——— von Pfestorf, $\nu < 50 \cdot 10^{13}$ von Försterling und Fréedericksz.

Fig. 3. Cu. Messung von Pfestorf.

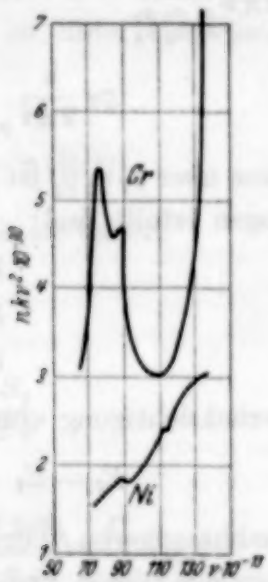



Fig. 4. Cr. Messung von Fréedericksz. Ni. Messung von Pfestorf.

Literatur vgl. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Ergänzungsband, S. 480, 2. Ergänzungsband, S. 716.

Bei Ag und Au sind die Absorptionsbanden deutlich zu erkennen. Bei Au weichen die beiden Messungen von Meier und Pfestorf ziemlich stark voneinander ab. Bei Cu ist das Maximum der Bandenabsorption noch nicht erreicht. Es ist aber kaum daran zu zweifeln, daß der allgemeine Verlauf ähnlich wie bei Ag und Au ist. Cr und Ni zeigen, wie zu erwarten ist, eine Überlagerung mehrerer Banden.

etwa die Kurven für Au nach den Messungen von Meier und Pfestorf (Fig. 2).

Wir suchen zuerst die Bedeutung der unteren Grenze der Absorptionsbanden. $|p(\nu)|^2$ bedeutet im wesentlichen die zur Frequenz $\nu$ gehörige

optische Übergangswahrscheinlichkeit. Wegen der Auswahlregel (§ 3) werden bei einer bestimmten Frequenz immer nur ganz bestimmte Elektronenzustände angeregt und zwar haben in unserem Falle alle diese Elektronenzustände die gleiche $X$-Komponente. $\varrho(\nu)$ ist die Zahl dieser Elektronen in einem Energieintervall $\mathrm{d}E_k$ (pro Kubikzentimeter). Für die Übergänge sind immer die $X$-Komponenten der Energien maßgebend. Nach der Auswahlregel korrespondiert der obere Rand der ersten Bande mit dem unteren Rande der zweiten Bande und entsprechend weiter schließlich der untere Rand der ersten Bande mit dem oberen Rande der zweiten. Die kleinste auftretende Frequenz entspricht also der Frequenz, die dem höchsten besetzten Zustand zugeordnet ist. Bei einwertigen Metallen ist das bekanntlich beinahe der obere Rand der ersten Bande. [Das Verhältnis der Energie des höchsten besetzten Zustandes zur Energie der Bandenkante ist ungefähr $(3/\pi)^{2/3}$].

*Bei den Metallen* Cu, Ag *und* Au *ist also die Breite des ersten verbotenen Gebietes gleich der, der unteren Grenze der ersten Absorptionsbande entsprechenden Energie.*

Wir tragen nachfolgend die so ermittelte Breite $B$ des ersten verbotenen Gebiets und zum Vergleich die Energie der Fermiabfallstelle $\overline{E}$ auf.

| | $B$ | $\overline{E}$ |
|---|---|---|
| Cu | ~ 2 Volt | 4,3 Volt |
| Ag | 3,7 | 5,5 |
| Au | 1,8 | 5,5 |

Für angenähert freie Elektronen müßte $B < \overline{E}$ sein!

Um bei Cu und Au die Lage des Beginns der Bandenabsorption *genau* festzustellen, müßten an dieser Stelle wie etwa beim Ag sehr viele Meßpunkte vorliegen.

Wir werden jetzt auch an der Höhe der Absorptionsbanden zeigen, daß bei Cu, Ag und Au die Näherung der freien Elektronen unzulässig ist! Dazu schätzen wir die Größe $\varrho(\nu)\,|p(\nu)|^2$ für diesen Grenzfall ab.

Die $X$-Komponente der Eigenfunktionen lautet nach (11):

$$\chi_k = N e^{i k x} \sum a_n^k e^{\frac{2\pi i}{a} n x}, \tag{11}$$

in unserer Näherung ist

$$a_0^k \gg a_n^k, \quad a_0^k = 1 = a_0^l. \tag{25}$$

Dem Übergang eines Zustandes $k$ der ersten Bande in einen Zustand $l$ der zweiten Bande entspricht nach (13) die Auswahlregel

$$k - l = -\frac{2\pi}{a} \text{ für } k > 0; \quad k - l = +\frac{2\pi}{a} \text{ für } k < 0.$$

Die Energie im Zustande $k$ ist in unserer Näherung, wenn wir uns nicht unmittelbar an der Bandenkante befinden:

$$E_{xk} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2.$$

Nach (14) ist wegen (25):

$$|p(\nu)|^2 = \frac{h^2}{a^2} |a_1|^2.$$

Für freie Elektronen ist für $\varrho(\nu)$ nach (17):

$$\mathfrak{N} = \int \varrho(E_x)\, \mathrm{d}E_x = \int_0^{\overline{E}} \frac{\overline{E} - E_x}{\sqrt{E_x}}\, l\, \mathrm{d}E_x, \text{ d. h. } l = \frac{3}{4} \frac{\mathfrak{N}}{\overline{E}^{3/2}}.$$

$\overline{E}$ ist die Grenzenergie der Fermiverteilung.

Es wird also:

$$\varrho(\nu) = \frac{3}{4} \frac{\mathfrak{N}}{\overline{E}^{3/2}} \frac{\overline{E} - E_x}{\sqrt{E_x}}.$$

Für $E_x$ ist dabei diejenige Energie einzusetzen ($X$-Komponente!), die nach der Auswahlregel zur Frequenz $\nu$ gehört. Es sei noch bemerkt, daß unsere Betrachtungen für $E_x \to 0$ ungültig werden, wie aus der Ableitung von (23) hervorgeht.

Wir wählen zur Abschätzung von $\varrho(\nu)$ einen mittleren Wert, etwa $E_x = \frac{1}{2}\overline{E}$, dann ist

$$\varrho(\nu) \approx \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{N}}{\overline{E}}.$$

Für Ag wird dann mit

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{a^3},\ \overline{E} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3};\ a = 2{,}5 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}\ ^1)$$

in der Näherung von seiten der freien Elektronen nach (23):

$$\begin{aligned} nk\nu^2 - K &= \frac{e^2}{4\pi m^2} \varrho(\nu) |p(\nu)|^2 \\ &\sim \frac{e^2}{4\pi m^2} \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{N}}{\overline{E}} \frac{h^2}{a^2} |a_1|^2 \sim 5 \cdot 10^{30} |a_1|^2\ |a_1| \ll 1. \end{aligned} \tag{26}$$

---

[1]) Wir müssen, weil wir reines kubisches Gitter (nicht flächenzentriertes) angenommen haben, $a$ berechnen nach der Formel

$$a^3 = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Dichte}}.$$

Nach Fig. 1 ist aber tatsächlich der mittlere Wert von $nkr^2 - K^2$ ungefähr $2 \cdot 10^{30}$.

Daraus folgt $|a_1| \sim 0{,}6$ und das ist in Widerspruch zu der Voraussetzung $|a_1| \ll 1$. Ähnliche Werte erhält man bei Cu und Au.

*Wir folgern also aus den optischen Konstanten, daß bei* Cu, Ag *und* Au *die Näherung freier Elektronen physikalisch unzulässig ist.*

Anders ist das bei den Alkalimetallen! Es liegen zwar an dicken Alkalischichten mit reiner Oberfläche wenig Messungen vor[1]) und diese sind wieder nur größenordnungsmäßig richtig, aber das genügt uns hier. Zwischen 4000 und 6000 Å sind die Schwankungen von $nkr^2$ sehr gering. Der mittlere Wert für Kalium ist ungefähr $2{,}5 \cdot 10^{28}$ (berechnet nach Landoldt-Börnstein, 1. Erg.-Band, 5. Aufl. S. 463).

Mit $a = 4 \cdot 10^{-8}$ cm wird (26):

$$nkr^2 - K^2 \approx 1{,}3 \cdot 10^{30} \, |a_1|^2;$$

und $|a_1| \sim 0{,}04$. Also ist tatsächlich $|a_1| \ll 1$. $|a_1|$ dürfte eher noch kleiner sein, weil wir hier von $nkr^2$ die kontinuierliche Absorption nicht abgezogen haben.

Als wesentliches Ergebnis stellen wir also fest: *Aus den Werten der optischen Konstanten folgt, daß für Alkalien die Näherung freier Elektronen zulässig ist, für* Cu, Ag *und* Au *dagegen nicht. Das Verhältnis des Abweichens dieser beiden Metallarten von freien Elektronen ist ungefähr* 1 : 20 ($|a_1|_{\text{Alkali}} : |a_1|_{\text{Ag}}$!).

Das ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitstheorie[2]). Während dort der für Kalium mit freien Elektronen berechnete Widerstand ungefähr die richtige Größenordnung hat, erhält man auf diese Weise für Gold einen etwa zehnmal zu kleinen Widerstand.

Wir wollen schließlich noch kurz Lage und Form der Absorptionsbanden diskutieren. Wenn wir von der Näherung der gebundenen Elektronen ausgehen, so haben wir für jede Absorptionslinie des isolierten Atoms eine Absorptionsbande des Metalls zu erwarten (§ 7). Es liegt aber im Sinne dieser Näherung, daß wir dies nur für verhältnismäßig festgebundene Elektronen erwarten dürfen, also bei Cu, Ag und Au für die erste Absorptionsbande. Diese würde der Resonanzlinie entsprechen. Aus der Analogie mit dem isolierten Atom müssen wir folgern, daß die erste Absorptionsbande in ein Dublett aufgespalten sein muß. Um das aber aus den ex-

[1]) Dünne Schichten verhalten sich ganz anders!
[2]) L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931.

perimentellen Daten zu erkennen, müßten die Meßpunkte in der Nähe des Maximums viel enger liegen als es bei den vorliegenden Messungen der Fall ist.

Um noch weitere Folgerungen aus den optischen Konstanten zu ziehen, etwa Bestimmung der Breite der Energiebanden, müßte sich unsere Kenntnis dieser Konstanten bedeutend weiter ins Ultraviolett erstrecken.

Zum Schluß bemerken wir noch, daß die Verhältnisse bei Metallen mit mehr als einem Valenzelektron ziemlich verwickelt sind, denn hier sind die Ausgangszustände wahrscheinlich schon entartet (das soll heißen, es überdecken sich mehrere Energiebanden), so daß wir eine Überlagerung mehrerer Absorptionsbanden erwarten, wie das in Fig. 4 für Co und Ni auch bestätigt wird.

Bei ferromagnetischen Metallen wird die Lage und Form der Absorptionsbanden sehr durch die starken inneren Felder beeinflußt sein. Wir dürfen hier eine wesentliche Veränderung dieser Banden am Curiepunkt erwarten.

*Freiburg i. Br.*, Physikal. Inst. d. Universität, den 19. Januar 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität.)

# Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. I.

Von **R. Mecke** in Heidelberg.

(Eingegangen am 25. Januar 1933.)

Vom Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes konnten 17 Banden analysiert werden. Diese Arbeit bringt die Analyse der sechs ultraroten Banden $\lambda\lambda$ 6,27, 3,17, 2,66, 1,87, 1,38 und 1,13 $\mu$, ferner die Methoden der Analyse eines mehratomigen, gewinkelten Moleküls: Serienformeln, Summenregeln und Symmetrieeigenschaften, Auswahlregeln, Intensitätsregeln, Kombinationsbeziehungen, Berechnung der Rotationsterme und der Molekülkonstanten.

Die vorliegenden Arbeiten bringen den in zwei kurzen Mitteilungen[1]) bereits angekündigten vollständigen Bericht über die Analyse des Wasserdampfabsorptionsspektrums. Bekanntlich ist ja das Wassermolekül der typische Vertreter eines „unsymmetrischen Rotators", dessen Energiequantelung wohl ausführbar ist, wo aber bisher alle Versuche gescheitert waren, die Spektren solcher Moleküle nach diesen Formeln zu analysieren. Die Aussichten, die Theorie des unsymmetrischen Kreisels in allen ihren Einzelheiten an einem praktischen Beispiel prüfen zu können, waren aber gerade beim Wasser besonders gut. Als leichtes Molekül weist es zunächst kleine Trägheitsmomente auf, die eine vollständige Auflösung der Banden ermöglichen, zudem ist das Molekül stark unsymmetrisch, d. h. die drei Trägheitsmomente verhalten sich etwa wie 1 : 2 : 3, so daß der Einfluß der Unsymmetrie auf den Aufbau der Banden sich besonders auffallend bemerkbar macht. Man kann daher auch das Wasserdampfspektrum als das *Viellinienspektrum* der mehratomigen Moleküle bezeichnen. Vor allen Dingen ist es aber bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, denn sowohl im nahen wie auch im weiteren Ultrarot liegt ein derartig vollständiges Zahlenmaterial vor, wie wir es kaum bei einem anderen Molekül besitzen. Auch sein Ramanspektrum ist wiederholt untersucht worden, ohne jedoch wesentlich zur Klärung des Rotationsschwingungsspektrums beigetragen zu haben. Nur von seinen Elektronenanregungsspektren ist wenig bekannt geworden. Man weiß seit Leifson nur, daß bei etwa $\lambda$ 1800 eine starke, bis weit in das Ultraviolett hineinreichende Bandenabsorption beginnt.

---

[1]) R. Mecke u. W. Baumann, Phys. ZS. **33**, 833, 1932; R. Mecke, Naturwissenschaften **20**, 657, 1932.

Sein Rotationsspektrum erstreckt sich von $\lambda$ 500 $\mu$ herab bis etwa 8 $\mu$ und ist eingehend untersucht worden von Rubens, Hettner, Witt u. a. Obwohl seiner Analyse jetzt prinzipiell auch nichts mehr im Wege steht, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Von dem bei 6 $\mu$ beginnenden Rotationsschwingungsspektrum konnten nun im ganzen 17 Banden analysiert werden, d. h. von einem vorläufig noch unentwirrbaren Gebiet zwischen 2,8 $\mu$ und 3 $\mu$ abgesehen, welches wahrscheinlich die Grundschwingung $\nu$ ($\pi$) enthält, *sämtliche Banden, deren Feinstruktur bis jetzt aufgelöst werden konnte.* Von diesen liegen allerdings 12 im photographierbaren Bereich, und erstrecken sich herab bis $\lambda$ 5600. Man kann also praktisch von einer *vollständigen Analyse* sprechen, denn soweit die Messungen ausreichen, gelang es, von diesen 17 Banden die Rotationsterme zu isolieren, daraus die Molekülkonstanten der entsprechenden Schwingung zu ermitteln, die Nullstellen der Banden und ihren Schwingungscharakter festzulegen. Die Analyse umfaßt vorläufig etwa 1000 Linien, kann aber leicht noch erweitert werden. In diesem ersten Teil möchte ich zunächst einen kurzen Überblick über die Theorie des unsymmetrischen Rotators bringen, um daran die Analysenmethoden derartiger Rotationsschwingungsspektren zu erläutern. Ferner soll dieser Teil die Analyse von fünf ultraroten Banden enthalten, die oberhalb von 1 $\mu$ liegen. Der zweite Teil bringt dann die Analyse von fünf weiteren Banden im Gebiet von $\lambda$ 10000 bis $\lambda$ 7000 Å, die gemeinsam mit Herrn Baumann ausgeführt wurde. Diese Analyse lieferte den Schlüssel zum Verständnis des ganzen Rotationsschwingungsspektrums. Daran anschließend konnten dann noch sechs Banden im Bereich von $\lambda$ 7000 bis $\lambda$ 5600 von Herrn Freudenberg eingeordnet werden.

## *A. Theorie des unsymmetrischen Rotators.*

*1. Serienformeln.* Der unsymmetrische Rotator ist wiederholt theoretisch untersucht worden. Ich verweise hier nur auf die Arbeiten von Kramers und Ittman[1]), Wang[2]), Klein[3]), Dennison[4]) und Nielsen[5]).

Wir wollen hier aber von einem gestreckten Molekül ausgehen, bei dem also alle Atome auf einer Geraden liegen. Das zweiatomige Molekül ist ja nur ein Spezialfall dieses Molekültypus, und seine Rotationsenergie ist bekanntlich gegeben durch den Ausdruck

$$E_{\text{rot}} = BJ\,(J+1), \tag{1}$$

[1]) H. A. Kramers u. G. P. Ittman, ZS. f. Phys. **53**, 553, 1929.
[2]) S. C. Wang, Phys. Rev. **34**, 243, 1929.
[3]) O. Klein, ZS. f. Phys. **58**, 730, 1929.
[4]) D. M. Dennison, Rev. mod. Phys. **3**, 280, 1931.
[5]) H. H. Nielsen, Phys. Rev. **38**, 1432, 1931.

in dem die $B$-Konstante die übliche Bedeutung $h/8\pi^2 c I$ hat, außer einem Zahlenfaktor also nur das Trägheitsmoment des Moleküls $I = \mu r^2$ enthält. Zu beachten ist hier, daß jeder Quantenzahl $J$ (Totalimpuls) *ein* Energiewert eindeutig zugeordnet ist. Wenn wir jetzt aber ein derartig gestrecktes Molekül winkeln, so wird sofort die Entartung aufgehoben, die darin bestand, daß zwei Trägheitsmomente gleich, das dritte aber Null gesetzt werden konnte. In die Energieausdrücke gehen daher auch drei Trägheitsmomente ein, die wir mit $I_A$, $I_B$ und $I_C$ bezeichnen wollen, und zwar sei stets $I_A < I_B < I_C$. Bei dem hier betrachteten Molekültypus $XY_2$ des Wassers läßt sich auch leicht eine Beziehung zwischen *Winkelung* und *Verhältnis* der Trägheitsmomente aufstellen, das als Maß für die Unsymmetrie gelten kann. Es ist nämlich

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{X + 2Y}{X} \operatorname{tang}^2 \varphi = 1{,}125 \operatorname{tang}^2 \varphi \qquad (2)$$

($\varphi$ = halber Valenzwinkel). Ferner müßte bei jedem ebenen Modell ($H_2O$) stets die Beziehung $I_A + I_B = I_C$ erfüllt sein, die aber bei einem *schwingenden* Molekül, wo nur mittlere Trägheitsmomente durch die Analyse bestimmt werden, nicht streng zu gelten braucht und in der Tat beim $H_2O$ auch nicht gilt, wie wir später noch sehen werden.

Die Rotationsenergien eines solchen unsymmetrischen Rotators lassen sich nun als Funktion von *drei* Rotationskonstanten darstellen $A = h/8\pi^2 c I_A$, $B = h/8\pi^2 c I_B$ und $C = h/8\pi^2 c I_C$ $(A > B > C)$. Allerdings hat die Winkelung des Moleküls noch bewirkt, daß jetzt zu jedem $J$-Wert des Totalimpulses nicht *ein*, sondern $2J + 1$ Rotationsniveaus gehören, deren gegenseitige Lage zueinander in komplizierter Weise von den Konstanten $A$, $B$ und $C$ abhängt. Um daher die einzelnen Niveaus im folgenden zu kennzeichnen, wollen wir die Indizierung von Dennison übernehmen, d. h. wir ordnen die Niveaus eines bestimmten $J$-Wertes der Größe nach an und indizieren den $J$-Wert dieser $2J + 1$-Niveaus beim tiefstliegenden Term mit $-J$, den nächst höheren mit $-J + 1$ usf. bis zum höchsten Wert, der mit $J_{+J}$ bezeichnet wird. Formeln für die Berechnung dieser Niveaus haben Kramers, Nielsen und Dennison angegeben, und zwar in Gestalt von algebraischen Gleichungen, deren Grad proportional mit $J$ wächst[1]), so daß sie für $J$-Werte $> 4$ numerisch schwer lösbar werden.

---

[1]) Beim ungeraden $J$-Wert ist der Grad der Gleichungen $^1/_2 (J - 1)$ bzw. $^1/_2 (J + 1)$, beim geraden $J$ $^1/_2 J$ bzw. $^1/_2 J + 1$.

Bereits früher[1]) wurde eine graphische Darstellung von der gegenseitigen Lage dieser Niveaus für verschieden starke Winkelungen des Wassermoleküls von 106° bis 101° gebracht. Aus ihr ging hervor, wie sich besonders bei hohen $J$-Werten die einzelnen Niveaus stark ineinanderschieben und wie sie zudem ziemlich winkelempfindlich sind.

Bei dieser Sachlage erhebt sich daher die Frage, ob sich die Rotationsniveaus in Serien, d. h. als möglichst einfache Funktionen von $J$ darstellen lassen, und ferner wie diejenigen Serien zu deuten sind, die zweifelsohne in den Spektren mehratomiger Moleküle (z. B. auch im reinen Rotationsspektrum des $H_2O$) beobachtet werden. Die Seriendarstellung gelingt tatsächlich leicht für die *beiden* höchsten bzw. tiefsten Niveaus (die enge Dublette bilden) wenn man die Rotationsenergie in Reihen nach einem Parameter $\varepsilon$ entwickelt:

$$\varepsilon_A = \frac{1}{2}\,\frac{(A-C)-(A-B)}{(A-C)+(A-B)} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_C = \frac{1}{2}\,\frac{(C-A)-(C-B)}{(C-A)+(C-B)} \tag{3}$$

Es gilt dann für den *Mittelwert* der beiden tiefsten Terme

$$\left.\begin{matrix} F(J_{-J}) \\ F(J_{-J+1}) \end{matrix}\right\} = CJ^2 + \frac{1}{2}(A+B)J + \frac{1}{4}(B-A)J\left(\frac{2J-1}{J-1}\right)\varepsilon_C \tag{4}$$

und entsprechend für den der beiden höchsten Terme

$$\left.\begin{matrix} F(J_{+J}) \\ F(J_{J-1}) \end{matrix}\right\} = AJ^2 + \frac{1}{2}(B+C)J + \frac{1}{4}(B-C)J\left(\frac{2J-1}{J-1}\right)\varepsilon_A. \tag{5}$$

Eine weitere Näherung erhält man, wenn man $\varepsilon$ durch $\varepsilon(1+\varepsilon^2)$ ersetzt. Beim Wasser im Grundzustand z. B. haben $\varepsilon_A$ und $\varepsilon_C$ die Werte 0,082 bzw. 0,280; die tiefen Terme $F(J_{-J})$ konvergieren daher schlechter als die höheren, trotzdem erhält man auch hier bis $J = 8$ eine befriedigende Darstellung der Termfolge (s. Tabelle 1, die Abweichungen, die bei $J = 8$

Tabelle 1.

| $(J_{-J}, J_{-(J-1)})$ | | | $\Delta F_{-J}$ | | | $\Delta F_{+J}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J$ | ber. | beob. | $J$ | ber. | beob. | $J$ | ber. | beob. |
| 4 | 223,62 | 223,44 | 1 | 13,28 | 13,28 | 1 | 5,23 | 5,23 |
| 5 | 326,37 | 326,0 | 2 | 11,14 | 9,34 | 2 | 1,45 | 1,30 |
| 6 | 447,65 | 447,0 | 3 | 5,84 | 5,47 | 3 | 0,20 | 0,13 |
| 7 | 587,45 | 586,4 | 4 | 2,54 | 2,74 | 4 | 0,02 | — |
| 8 | 745,78 | 744,1 | 5 | 1,00 | 1,17 | | | |
| | | | 6 | 0,37 | 0,61 | | | |
| | | | 7 | 0,13 | — | | | |

[1]) R. Mecke u. W. Baumann, Phys. ZS. **33**, 833, 1932.

etwa 1,6 $cm^{-1}$ betragen, dürften auf die beginnende Unstarrheit des Wassermoleküls bei diesen Energiebeträgen zurückzuführen sein). Auch die Größe der Dublettaufspaltung der beiden Terme läßt sich nach einer von Wang abgeleiteten Formel recht befriedigend angeben, obwohl auch diese selbstverständlich eine Näherungsformel bleibt. Sie lautet

$$\Delta F(J_{+J}) = 8\left(\frac{\varepsilon_A}{4}\right)^J \frac{(2J)!}{(J-1)!^2}\left[A - \tfrac{1}{2}(B+C)\right]. \qquad (6)$$

und entsprechend für $\Delta F(J_{-J})$. Tabelle 1 zeigt den Vergleich mit der Erfahrung beim Wasser. Man sieht, wie die Aufspaltung mit $\varepsilon^J$ in der Tat sehr rasch abnimmt, so daß sie beim $H_2O$ bei $4_{+4}$ bzw. bei $8_{-8}$ bereits weit unter die Grenze des Auflösungsvermögens der Spektralapparate gesunken ist. Bei Ultrarotspektren oberhalb 1 $\mu$ dürften wohl nur die ersten Glieder getrennt erscheinen. Da nun diese Dubletterme untereinander kombinieren, so erhält man unter Zugrundelegung des Auswahlprinzips $\Delta J = \pm 1$ Serien sehr enger Dublette, deren Abstandsfolge praktisch gleich $2A$ bzw. $2C$ ist. Diese Serien sind es, die vorwiegend in den Spektren unsymmetrischer Moleküle beobachtet werden, denn ihnen kommt gleichzeitig auch die größte Intensität zu. Z. B. lassen sich im Rotationsspektrum des Wasserdampfes die Abstandsfolgen mit $\Delta\nu \sim 55{,}5$ und $\Delta\nu \sim 18\ cm^{-1}$ jetzt als $2A$ und $2C$ zwanglos deuten. Auch in Banden des homologen $H_2S$ hat kürzlich Nielsen Serien mit $\Delta\nu \sim 10\ cm^{-1}$ gefunden, die sich ohne weiteres als $2C$ deuten lassen. Eine einfache Seriendarstellung der anderen Niveaus ist nicht so gut zu erzielen, am besten gelingt es noch für die beiden nächsthöheren bzw. nächsttieferen Niveaus, $F_{\pm(J-2)}$, $F_{+(J-3)}$, die bei höheren $J$-Werten ebenfalls zu Paaren zusammentreten. Ihre Reihenentwicklung nach $\varepsilon$ lautet:

$$\left.\begin{aligned} F_{-(J-2)} \\ F_{-(J-3)} \end{aligned}\right| = C(J-1)^2 + \frac{1}{2}(A+B)(3J-1) + \frac{3}{4}(B-A)(J-1)\left(\frac{2J-1}{J-2}\right)\varepsilon_C,$$

$$\left.\begin{aligned} F_{+(J-2)} \\ F_{+(J-3)} \end{aligned}\right| = A(J-1)^2 + \frac{1}{2}(B+C)(3J-1) + \frac{3}{4}(B-C)(J-1)\left(\frac{2J-1}{J-2}\right)\varepsilon_A. \qquad (7)$$

d. h. ihr Abstand von den beiden anderen Niveaus beträgt rund

$$\left.\begin{aligned} \Delta \sim [A - \tfrac{1}{2}(B+C)][1 - 2\varepsilon_A^2](2J-1) \\ \text{bzw.} \quad [C - \tfrac{1}{2}(A+B)][1 - 2\varepsilon_C^2](2J-1) \end{aligned}\right| \qquad (8)$$

sie liefern also ebenfalls in erster Näherung Serien mit der Abstandsfolge von $2C$ und $2A$. Auch die Aufspaltung läßt sich durch eine zu Gleichung (6) analoge Formel darstellen:

$$\Delta F_{\pm(J-2)}(J) = \frac{2(J-1)^2}{J\varepsilon}\Delta F_{\pm J}(J) = (2J-1)\Delta F_{\pm(J-1)}(J-1). \qquad (9)$$

*2. Summenregeln und Symmetrieeigenschaften.* Für die *vollständige* Analyse der Banden und für die Berechnung der $A$-, $B$- und $C$-Konstanten aus *sämtlichen* beobachteten Rotationsniveaus sind nun diese Näherungsformeln weniger geeignet. Es empfiehlt sich daher, hier noch auf gewisse Summenregeln und Symmetrieeigenschaften der Terme hinzuweisen, die bei der Analyse eine ganz wesentliche Rolle spielen. Zunächst gilt eine einfache Summenregel für die $2J+1$-Niveaus eines $J$-Wertes: Der Mittelwert dieser $2J+1$-Niveaus, d. h. der Ausdruck $\sum F(J_i)/2J+1$, gehorcht nämlich wieder der Formel des zweiatomigen Moleküls $E_{\text{rot}} = BJ(J+1)$, wenn man für die $B$-Konstante ebenfalls ihren Mittelwert $\overline{B} = \frac{1}{3}(A+B+C)$ einsetzt. Hat man also die einzelnen Niveaus aus der Analyse ermittelt (s. unten), so gibt diese Formel ein einfaches Kriterium für die Richtigkeit der Analyse und für die Gültigkeitsgrenzen der Formeln (Starrheit des Rotators).

Tabelle 2. Summenregeln.

| Klasse | Termsumme | | |
|---|---|---|---|
| | $0$ | $=$ | $0$ |
| | $2_{-2} + 2_{+2}$ | $=$ | $4(A+B+C)$ |
| $(++)$ | $3_0$ | $=$ | $4(A+B+C)$ |
| $(ABC)$ | $4_{-4} + 4_0 + 4_{+4}$ | $=$ | $20(A+B+C)$ |
| | $5_{-2} + 5_{+2}$ | $=$ | $20(A+B+C)$ |
| | $6_{-6} + 6_{-2} + 6_{+2} + 6_{+6}$ | $=$ | $56(A+B+C)$ |
| | $1_0$ | $=$ | $(A+C)$ |
| | $2_0$ | $=$ | $4B + (A+C)$ |
| $(--)$ | $3_{-2} + 3_{+2}$ | $=$ | $4B + 10(A+C)$ |
| | $4_{-2} + 4_{+2}$ | $=$ | $20B + 10(A+C)$ |
| $(AC)$ | $5_{-4} + 5_0 + 5_{+4}$ | $=$ | $20B + 35(A+C)$ |
| | $6_{-4} + 6_0 + 6_{+4}$ | $=$ | $56B + 35(A+C)$ |
| | $1_{+1}$ | $=$ | $(A+B)$ |
| | $2_{-1}$ | $=$ | $4C + (A+B)$ |
| $(+-)$ | $3_{-1} + 3_{+3}$ | $=$ | $4C + 10(A+B)$ |
| | $4_{-3} + 4_{+1}$ | $=$ | $20C + 10(A+B)$ |
| $(AB)$ | $5_{-3} + 5_{+1} + 5_{+5}$ | $=$ | $20C + 35(A+B)$ |
| | $6_{-5} + 6_{-1} + 6_{+3}$ | $=$ | $56C + 35(A+B)$ |
| | $1_{-1}$ | $=$ | $(B+C)$ |
| | $2_{+1}$ | $=$ | $4A + (B+C)$ |
| $(-+)$ | $3_{-3} + 3_{+1}$ | $=$ | $4A + 10(B+C)$ |
| | $4_{-1} + 4_{+3}$ | $=$ | $20A + 10(B+C)$ |
| $(BC)$ | $5_{-5} + 5_{-1} + 5_{+3}$ | $=$ | $20A + 35(B+C)$ |
| | $6_{-3} + 6_{+1} + 6_{+5}$ | $=$ | $56A + 35(B+C)$ |

Ferner lassen sich nun sämtliche Rotationsniveaus in vier Termklassen einteilen, die in bezug auf eine Vertauschung der Konstanten $A$, $B$ und $C$ gewisse Symmetrieeigenschaften aufweisen. Dennison bezeichnet sie mit

(++), (+−), (−+) und (−−). Die erste Klasse (++) ist totalsymmetrisch, d. h. bei einer beliebigen Vertauschung der drei Konstanten $A$, $B$ und $C$ miteinander wird der Energiewert der Rotationsniveaus dadurch nicht geändert. Die drei anderen Klassen sind jedoch nur halbsymmetrisch, d. h. bei der Symmetrieklasse (+−) ruft nur eine Vertauschung von $A$ mit $B$ keine Veränderung des Energiewertes hervor, bei −+ ist eine Vertauschung von $B$ und $C$ möglich, bei (−−) eine solche von $A$ mit $C$. Für diese vier Symmetrieklassen gelten ebenfalls wichtige Summenregeln, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Die Tabelle zeigt sofort, welche Terme in die einzelnen Symmetrieklassen gehören und welche Vertauschungsmöglichkeiten bestehen. Diese Symmetrieeigenschaften sind nun für die Auswahlregeln wichtig, dann aber auch für den Fall, daß das Molekül Symmetrieeigenschaften besitzt in bezug auf den Austausch zweier gleicher Atome, d. h. für das Auftreten von wechselnden Intensitäten.

*3. Intensitätswechselsatz.* Bei einem dreiatomigen Molekül mit zwei gleichen Atomen ($XY_2$), das in der Elektronenanordnung und in der Kernschwingung ebenfalls symmetrisch ist ($H_2O$ im Grundzustand), hat die obige totalsymmetrische Klasse (++) stets das statistische Gewicht 1 in bezug auf den Kernspin. Welche der drei anderen Klassen dann ebenfalls das gleiche Gewicht hat, hängt nun lediglich von der Gestalt des Moleküls ab. Ist nämlich die Achse von $I_A$ Symmetrieachse des Moleküls, so ist es diejenige Klasse, die symmetrisch ist in bezug auf eine Vertauschung von $B$ und $C$, d. h. also die Klasse ($BC$). Ist hingegen die Achse von $I_B$ Symmetrieachse, so ist es Klasse ($AC$), die bei Vertauschung von $A$ und $C$ symmetrisch ist [1]). Die beiden anderen Klassen (also +− und −− bzw. +− und −+) haben dann das höhere statistische Gewicht, bei einem Kernspin des Wasserstoffs von $\frac{1}{2}$ also das Gewicht 3. Hier liegt also im Intensitätswechsel ein scharfes Kriterium für die Gestalt des Moleküls vor, und die Analyse des Wasserdampfspektrums hat ganz unzweideutig gezeigt, daß stets den Klassen (++) und ($AC$) das kleinere, den Klassen ($BC$) und ($AB$) das höhere Gewicht 3 zukommt. Beim Wasser ist also die Achse des mittleren Trägheitsmomentes $I_B$ Symmetrieachse des Moleküls, d. h. das Molekül ist stumpfwinklig, da sein Valenzwinkel größer als 86° 40′ [s. Gleichung (2)] sein muß. Dieser Schluß ist zwangläufig.

*4. Auswahlregeln.* Die für einen unsymmetrischen Rotator geltenden Auswahlregeln sind wiederholt abgeleitet worden. Hier beim $XY_2$-Typus folgen sie ohne weiteres aus der Tatsache, daß nur solche Terme miteinander

[1]) Diese Überlegungen lassen sich auch auf mehratomige Moleküle übertragen, was wiederholt geschehen ist.

kombinieren, die in bezug auf die Vertauschung der beiden gleichen Partikel dieselbe Symmetrie besitzen. Da wir hier nur Kombinationen der Kernschwingungen mit dem Grundzustand zu berücksichtigen brauchen und die Eigenfunktion der Kernschwingung im Grundzustand symmetrisch ist, so folgt:

a) Bei einer symmetrischen Kernschwingung (sogenannten $\pi$-Schwingung) kombinieren diejenigen Symmetrieklassen miteinander, die eine Austauschung derjenigen Trägheitsmomente zulassen, deren Achse *nicht* Symmetrieachse ist.

b) Bei einer antisymmetrischen Kernschwingung ($\sigma$-Schwingung) kombinieren diejenigen Symmetrieklassen miteinander, die eine Austauschung von $I_C$ mit dem Trägheitsmoment der Symmetrieachse zulassen.

Ist also die Achse des mittleren Trägheitsmomentes $I_B$ Symmetrieachse, so müssen

a) bei einer $\pi$-Schwingung die Terme $(ABC)$ mit $(AC)$ und die Terme $(BC)$ mit $(BA)$ kombinieren ($A$ — $C$-Austausch);

b) bei einer $\sigma$-Schwingung die Terme $(ABC)$ mit $(BC)$ und die Terme $(AC)$ mit $(AB)$ kombinieren ($B$ — $C$-Austausch).

Gleichbedeutend mit diesen Auswahlregeln ist die Tatsache, daß bei einer $\pi$-Schwingung nur „schwache" Terme mit „schwachen" und „starke" Terme mit „starken" kombinieren, bei einer $\sigma$-Schwingung aber schwache mit starken, und umgekehrt.

In der Tat zeigt die eine Grundfrequenz des Wassers bei 6,2 $\mu$, die zweifellos den $\pi$-Charakter haben muß [$\delta(\pi)$], die oben erwähnten Kombinationen, so daß auch hier aus der Struktur der Bande Schlüsse auf die Gestalt des Moleküls gezogen werden können. Die andere bei 2,6 $\mu$ beobachtete Grundfrequenz zeigt hingegen die Kombinationen der $\sigma$-Schwingung; hier liegt daher die unsymmetrische Valenzschwingung $\nu(\sigma)$ vor. Weiteres siehe unten. Beim $H_2O$ ist auf jeden Fall die Achse von $I_B$ Symmetrieachse.

*5. Kombinationsbeziehungen.* Neben den oben erwähnten Auswahlregeln gelten dann noch die bekannten Einschränkungen für den Totalimpuls $\Delta J = 0$ oder $\pm 1$. Sie haben zur Folge, daß jeder Term einer Symmetrieklasse mindestens mit *zwei* Termen einer anderen Klasse kombiniert, d. h. ein und dieselbe Frequenzdifferenz tritt mindestens zweimal, nämlich einmal als $R(J+1) - Q(J)$- und dann als $Q(J) - P(J-1)$-Beziehung in der gleichen Bande auf, wobei die alte Bezeichnung der $R$-, $Q$- und $P$-Zweige für $\Delta J = +1$, 0 und $-1$ beibehalten worden ist. Man kann also sogenannte Interkombinationsbeziehungen bilden und diese

haben zur Folge, daß nicht nur die Terme der verschiedenen Schwingungszustände voneinander getrennt werden, sondern es tritt auch eine Trennung der vier Symmetrieklassen ein, denn *eine Kombinationsbeziehung enthält stets nur Terme der gleichen Symmetrieklasse.* Handelt es sich aber um die Kombinationsbeziehung des Grundtermes, so muß dieselbe Frequenzdifferenz in sämtlichen Banden je zweimal auftreten. Bei den besonders einwandfrei ausgemessenen Banden unterhalb von 1 $\mu$ betrug nun die Unsicherheit des jeweiligen Wertes (überlagerungsfreie Linien vorausgesetzt) nur etwa 0,01 — 0,04 $cm^{-1}$. Wir haben hier also ein weiteres, besonders scharfes Kriterium für die Sicherheit der Analyse, und sämtliche Banden des Wasserdampfes wurden nach diesem altbewährten und sichersten Verfahren der Termtrennung durch Kombinationsbeziehungen analysiert. Bei den ultraroten Banden oberhalb 1 $\mu$, wo die Meßgenauigkeit eine wesentlich geringere ist, können jetzt die Termwerte für den Grundzustand als gesichert vorausgesetzt werden, denn nur so gelingt hier die sonst schwer durchführbare Entwirrung der Banden.

*6. Intensitätsregeln.* Einige dieser — mehr qualitativen — Regeln seien kurz erwähnt. Auf den Intensitätswechselsatz wurde bereits hingewiesen. Er wirkt sich hier so aus, daß in der energetischen Reihenfolge der Rotationsterme stets schwache mit starken Termen abwechseln, angefangen mit $J = 0$ (schwach), $1_{-1}$ (stark), $1_0$ (schwach), $1_{+1}$ (stark) usw. Die Folgerungen hieraus sind auch schon behandelt worden. Eine Schätzung ergab, daß das Intensitätsverhältnis wahrscheinlich 1 : 3 beträgt, sicher aber größer als 1 : 2 ist. Über die Intensitätsverteilung in einer $\pi$-Bande läßt sich noch nicht viel Experimentelles aussagen, da hierzu die Untersuchungen von $\delta(\pi)$ und $2\,\delta(\pi)$ — die einzigen $\pi$-Banden, wo Teilanalysen vorliegen — noch nicht ausreichen. Bei einer $\sigma$-Bande sind von den $2J + 1$-Niveaus eines $J$-Wertes die Kombinationen der tiefsten Niveaus die intensivsten, beim Übergang zu den höheren Niveaus nimmt die Intensität schnell ab, so daß Kombinationen der höchsten Niveaus $J_{+J}$ sich kaum noch feststellen lassen. Die der beiden tiefsten Niveaus lassen sich jedoch in den $P$- und $R$-Zweigen leicht als Dublette mit schnell abnehmender Aufspaltung bis über $J = 8$ hinaus verfolgen, von wo ab eine Aufspaltung der Niveaus nicht mehr wahrnehmbar wird. Das Molekül rotiert also am leichtesten um die Achse des *größten* Trägheitsmomentes $I_C$, die senkrecht zur Molekülebene steht.

Von den Kombinationen sind ferner stets diejenigen am stärksten, bei denen der Index von $J$ um eine Einheit sich ändert. Es entspricht dies im Falle der Entartung in den symmetrischen Rotator dem Übergang

$\Delta K = 0$. Diese Regel hat dann zur Folge, daß der $P$ (0)- und $R$ (0)-Übergang $0 \leftrightarrow 1$ aus einer Linie besteht, die $P$ (1)- und $R$ (1)-Gruppe $1 \leftrightarrow 2$ aus drei Linien, die $P$ (2)- und $R$ (2)-Gruppe aus fünf Linien, jede vollständige $P$ ($J$)- und $R$ ($J$)-Gruppe also aus $2J + 1$ Linien. Daneben sind auch noch Übergänge möglich, bei denen sich der Index um mehr als eine Einheit ändert, allerdings sind diese Kombinationen sehr schwach. Im Falle der Entartung in den symmetrischen Kreisel würden sie „verbotenen" Übergängen $\Delta K > 1$ entsprechen. Immerhin ließen sie sich beim Wasserdampf mit Sicherheit nachweisen, so daß an ihrer Realität nicht zu zweifeln ist. Diese Übergänge liegen innerhalb der ganzen Bande zerstreut und lassen sich nicht zu einfachen Gruppen zusammenfassen.

7. *Berechnung der Terme und der Molekülkonstanten.* Liegt die Analyse einer Bande durch Auffinden der richtigen Kombinationsbeziehungen vor, so lassen sich durch Aufaddieren dieser Beziehungen in den vier Symmetrieklassen direkt die Ausdrücke $F(J_k)$; $F(J_k) - 1_{-1}$; $F(J_k) - 1_0$ und $F(J_k) - 1_{+1}$ bilden. Man erhält also aus den Kombinationsbeziehungen sofort die Absolutwerte der Rotationsterme, wenn die drei tiefsten Terme

$$1_{-1} = (B + C); \quad 1_0 = (A + C); \quad 1_{+1} = (A + B)$$

bekannt sind. Diese bzw. die Molekülkonstanten $A$, $B$ und $C$ berechnet man nun zweckmäßig direkt aus den Kombinationsbeziehungen unter Zugrundelegen der in Tabelle 2 mitgeteilten Summenregeln in den einzelnen Symmetrieklassen. Tabelle 3 lehrt, wie dies für die ersten 24 Niveaus bis $J = 4$ auszuführen ist. Spalte 1 enthält die betreffende Symmetrieklasse, Spalte 2 die geeignete Zusammenstellung der *beobachteten* Kombinationsbeziehungen, Spalte 3 den entsprechenden Wert und schließlich bringt die letzte Spalte als Zahlenbeispiel die Werte des Grundzustandes vom $H_2O$-Molekül. Zur Kontrolle kann man noch die eingangs erwähnte Gesamtsummenregel hinzunehmen, indem man sämtliche Termwerte addiert und diese Summe durch $\sum J(J + 1)(2J + 1)$ dividiert. Dies muß $\frac{1}{3}(A+B+C)$ ergeben. Schließlich kann man auch noch von der Tatsache Gebrauch machen, daß die Dublettaufspaltung der beiden tiefsten bzw. höchsten Terme sehr schnell zu Null konvergiert. Durch entsprechende Addition dieser Kombinationsbeziehungen erhält man die am Schluß der Tabelle mitgeteilten Werte, die bis $J = 8_{-8}$ bzw. bis $4_{+4}$ beim Wasser durchführbar waren. Die Genauigkeit ist hier jedoch geringer.

In der Übereinstimmung dieser Werte liegt nun einerseits eine leichte Kontrolle für die Gültigkeitsgrenzen der Theorie des unsymmetrischen Rotators und — da die Abweichung durch Wechselwirkung mit der Kern-

schwingung beim Wasser wenigstens sehr klein ist — gestatten diese Beziehungen noch unbekannte Termwerte leicht im voraus zu berechnen und so die Analyse zu vervollständigen. Die Konstanten der beobachteten Banden sind nach dieser Methode ermittelt worden. Es ist aber vorläufig davon abgesehen worden, mit Hilfe der Formeln die Gültigkeitsgrenzen der Theorie zu prüfen. Kleine Abweichungen lassen sich hier schon jetzt mit Sicherheit feststellen.

Tabelle 3. Berechnung der Molekülkonstanten.

| Symmetrie-Klasse | Termkombinationen | Wert | Beob. [1] |
|---|---|---|---|
| | $(2_{-1} - 1_{+1})$ | $4\,C$ | 37,12 |
| $(+-)$ | $\frac{1}{4}(4_{+1} - 3_{+3}) + \frac{1}{4}(4_{-3} - 3_{-1})$ | $4\,C$ | 37,14 |
| $(A\,B)$ | $\frac{1}{2}(3_{+3} - 2_{-1}) + \frac{1}{2}(3_{-1} - 1_{+1})$ | $4\,(A + B)$ | 169,25 |
| | $(2_0 - 1_0)$ | $4\,B$ | 58,06 |
| $(--)$ | $\frac{1}{4}(4_{+2} - 3_{+2}) + \frac{1}{4}(4_{-2} - 3_{-2})$ | $4\,B$ | 57,98 |
| $(A\,C)$ | $\frac{1}{2}(3_{+2} - 2_0) + \frac{1}{2}(3_{-2} - 1_0)$ | $4\,(A + C)$ | 148,40 |
| | $(2_{+1} - 1_{-1})$ | $4\,A$ | 111,12 |
| $(-+)$ | $\frac{1}{4}(4_{+3} - 3_{+1}) + \frac{1}{4}(4_{-1} - 3_{-3})$ | $4\,A$ | (111,2) |
| $(B\,C)$ | $\frac{1}{2}(3_{+1} - 2_{+1}) + \frac{1}{2}(3_{-3} - 1_{-1})$ | $4\,(B + C)$ | 95,12 |
| | $(2_{+2} - 0) + (2_{-2} - 0)$ | $4\,(A + B + C)$ | 206,33 |
| $(++)$ | $(3_0 - 2_{+2}) + (2_{+2} - 0)$ | $4\,(A + B + C)$ | 206,34 |
| $(A\,BC)$ | $\frac{1}{3}(4_4 - 2_2) + \frac{1}{3}(4_0 - 3_0) + \frac{1}{3}(4_{-4} - 2_{-2})$ | $4\,(A + B + C)$ | (206,3) |
| | $\frac{12\,\Sigma F_4(J)}{\Sigma J(J+1)(2J+1)}$ | $4\,(A + B + C)$ | 206,35 |
| | $\Sigma\,\Delta F_{-4}(J) = 1_{+1} - (8_{-7} - 8_{-8})$ | $(A + B)$ | 42,3 |
| | $\Sigma\,\Delta F_{-4}(J) = 1_0 - 1_{-1} - (7_{-6} - 7_{-7})$ | $(A - B)$ | 13,2 |
| | $\Sigma\,\Delta F_{+4}(J) = 1_{-1} - (4_4 - 4_3)$ | $(B + C)$ | (23,8) |
| | $\Sigma\,\Delta F_{+4}(J) = 1_1 - 1_0 - (3_3 - 3_2)$ | $(B - C)$ | 5,23 |

$A = 27{,}806$ $\quad I_A = 0{,}9947 \cdot 10^{-40}$

$B = 14{,}497$ $\quad I_B = 1{,}9080$

$C = 9{,}282$ $\quad I_C = 2{,}9800$

$(A + B + C) = 51{,}585$ $\quad \Delta = 0{,}077$

$\pm\ 0{,}003$ $\quad \pm\ 0{,}001$

*B. Analyse der Rotationsschwingungsbanden oberhalb von 1 μ.*

*1. Das Schwingungsspektrum.* Als dreiatomiges Molekül besitzt das Wasser drei Eigenfrequenzen, die nach meiner Klassifizierung als Valenzschwingungen $\nu(\pi)$ und $\nu(\sigma)$ und als Deformationsschwingung $\delta(\pi)$ be-

[1] Die Termwerte $4_4$ und $4_3$ konnten noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

Tabelle 4. Schwingungsspektren des Wassers und des Acetylens.

| H—O—H | | | H—C—C—H | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $(\nu(\sigma), \nu(\pi), \delta(\pi))$ | $\lambda$ | $\nu_0$ | $(\nu(\sigma), \nu_1(s), \nu_2(s))$ | $\lambda$ | $\nu_0$ |
| (0, 0, 1) | 6,269 $\mu$ | 1595,4 | (0, 0, 1) | Ra | 1975 |
| (0, 0, 2) | 3,168 | 3152 | (0, 0, 2) | Ra | — |
| (0, 1, 0) | 2,8 | (3600) | (0, 1, 0) | Ra | 3370 |
| (1, 0, 0) | 2,663 | 3756,35 | (1, 0, 0) | 3,053 $\mu$ | 3276,85 |
| (1, 0, 1) | 1,875 | 5332,3 | (1, 0, 1) | 1,9 | 5250 |
| (1, 1, 0) | 1,379 | 7253 | (1, 1, 0) | 1,54 | 6500 |
| (1, 1, 1) | 1,135 | 8807,0 | (1, 1, 1) | 1,18? | 8450 |
| (1, 2, 0) | 0,942 | 10613,12 | (1, 2, 0) | 1,037 | 9639,68 |
| (3, 0, 0) | 0,906 | 11032,36 | (3, 0, 0) | 1,017 | 9835,26 |
| (1, 2, 1) | 0,823 | 12151,14 | (1, 2, 1) | 0,862 | 11599,11 |
| (3, 0, 1) | 0,796 | 12565,01 | (3, 0, 1) | 0,848 | 11782,79 |
| (1, 3, 0) | 0,723 | 13830,92 | (1, 3, 0) | 0,788 | 12675,62 |
| (3, 1, 0) | 0,699 | 14318,77 | | | |
| (1, 3, 1) | 0,652 | 15347,91 | | | |
| (3, 1, 1) | 0,632 | 15832,47 | | | |
| (1, 3, 2) | 0,595 | 16821,61 | | | |
| (1, 4, 0) | 0,592 | 16899,01 | (1, 4, 0) | 0,641 | 15600,02 |
| (3, 2, 0) | 0,573 | 17495,48 | (1, 5, 0) | 0,542 | 18430,25 |

zeichnet werden können. Tabelle 4 bringt die Zusammenstellung der Nullwerte ($E_{rot} = 0$) aller beobachteten Banden. Auffallend ist die große Ähnlichkeit des Spektrums mit dem des Acetylens, wenn man beim letzteren nur die Kombinationen der drei Valenzschwingungen berücksichtigt, die mit den drei Eigenfrequenzen des $H_2O$ ungefähr gleiche Größenordnung haben. Da hier unsere frühere Analyse[1]) durch eine Arbeit von Hedfeld und Lueg[2]) wesentlich vervollständigt werden konnte, ihre Schwingungsdeutung der Banden aber nicht ganz zutreffend ist, sei die Gegenüberstellung hier gebracht. Die Banden, die die beiden Deformationsschwingungen des $C_2H_2$ enthalten, sind hierbei nicht berücksichtigt worden[3]). Beim Acetylen bestehen nun infolge seiner linearen Struktur im Gegensatz zum $H_2O$ für das Erscheinen der Banden in Absorption Auswahlverbote, denn keine *symmetrische* Schwingung darf UR-*aktiv* sein. So sind dann auch selbstverständlich $\nu_1$ (*s*) und $\nu_2$ (*s*) nur im Ramanspektrum beobachtet worden. Es ist daher sehr auffallend, daß anscheinend auch beim gewinkelten Wassermolekül *keine einzige symmetrische π-Schwingung beobachtet werden konnte, abgesehen von der Deformationsschwingung* $\delta(\pi)$ *nebst ihrer Ober-*

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930.

[2]) K. Hedfeld u. P. Lueg, ebenda **77**, 446, 1932; s. auch W. Lochte-Holtgreven u. E. Eastwood, ebenda **79**, 450, 1932.

[3]) Siehe R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 1, 1932.

*schwingung* $2\,\delta\,(\pi)$ *und einer Andeutung von* $3\,\delta\,(\pi)$. Insbesondere kann die Grundschwingung $\nu\,(\pi)$ nur ganz schwach zwischen den beiden *starken* Banden $\nu\,(\sigma)$ und $2\,\delta\,(\pi)$ bei etwa 3600 (2,8 $\mu$) eingebettet liegen und daher unnachweisbar bleiben. Alle anderen symmetrischen $\pi$-Schwingungen sind auf jeden Fall äußerst schwach und ließen sich bisher nicht nachweisen, obwohl ihr Erscheinen nicht durch Symmetriebedingungen verboten ist.

Bezeichnen wir nun die Quantenzahlen der drei Eigenfrequenzen mit $v_\sigma$, $v_\pi$ und $v_\delta$, so läßt sich jede Rotationsschwingungsbande durch ein Zahlentripel $(v_\sigma, v_\pi, v_\delta)$ festlegen (nur die Kombinationen mit dem Grundzustand (0, 0, 0) kommen hier in Betracht) und man kann die Banden auch in der üblichen Form eines „Bandenschemas" schreiben, das in Tabelle 5 dargestellt ist. $\sigma$-Schwingungen sind dann stets solche, bei denen der $v_\sigma$-Wert *ungerade* ist. Auch die Aufstellung von Näherungsformeln für die Nullstellen der Banden gelingt. Sie lauten

$$\omega_\sigma = 3795 - 39\,(v_\sigma + v_\pi); \quad \omega_\pi = 3670 - 70\,(v_\pi + v_\sigma),$$
$$\omega_\delta = 1615 - 20\,(v_\sigma + v_\pi + v_\delta).$$

Jede Bande läßt sich dann bis auf wenige Frequenzeinheiten genau durch den Ausdruck $(v_\sigma \cdot \omega_\sigma + v_\pi \cdot \omega_\pi + v_\delta \cdot \omega_\delta)$ darstellen. Selbstverständlich ist es nur eine Näherungsformel, immerhin dürfte es aber die erste *vollständige* Bandenformel eines mehratomigen Moleküls sein.

Tabelle 5. Bandenschema.

| $\nu\,(\sigma)$ | 0 | | | 1 $\nu\,(\sigma)$ | | | 2 $\nu\,(\sigma)$ | 3 $\nu\,(\sigma)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\delta\,(\pi)$ | 0 | + 1 $\delta$ | + 2 $\delta$ | 0 | + 1 $\delta$ | + 2 $\delta$ | — | 0 | + 1 $\delta$ |
| 0 $\nu\,(\pi)$ | 0 | 1595,5 | 3152 | 3756,5 | 5332,0 | (6850) | — | 11032,36 | 12565,01 |
| 1 | (3600) | — | — | 7253 | 8807,05 | — | — | 14318,77 | 15832,47 |
| 2 | — | — | — | 10613,12 | 12151,14 | — | — | 17495,48 | — |
| 3 | — | — | — | 13830,92 | 15347,91 | 16821,61 | — | — | — |
| 4 | — | — | — | 16899,01 | — | — | — | — | — |
| | $\pi$ | | | $\sigma$ | | | $\pi$ | $\sigma$ | |

Zur Intensität der Banden sei noch erwähnt, daß in jeder Gruppe $(v_\sigma + v_\pi) = n$ stets die Banden mit dem $v_\sigma = 1$-Wert die intensivsten sind.

2. *Die $\pi$-Schwingungen.* Dieser Schwingungstypus läßt sich am schwierigsten analysieren. Sein äußeres Charakteristikum ist das Auftreten einer Lücke in der Mitte der Bande, welche häufig durch einen „fehlenden $Q$-Zweig" gedeutet wurde. $Q$-Linien $\Delta J = 0$ sind aber auch in einer derartigen

Tabelle 6. Die $\pi$-Schwingungen $\lambda$ 6,27 und $\lambda$ 3,17.

| *P*-Zweig | | | *Q*-Zweig | | | *R*-Zweig | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $0 - 1_0$ | 1559,0 (90 ü) | 3115,0 | | | | | | |
| $1_{-1} - 2_{-1}$ | 1539,4 (80) | 3096,5 | $1_{-1} - 1_1$ | 1576,7 (90) | 3133,7 | | | |
| $1_0 - 2_{-2}$ | 1565,3 (60) | 3123,3 | | | | $1_0 - 0$ | 1635,9 (90) | 3198,9 (ü) |
| $1_0 - 2_2$ | 1499,0 (60) | 3057,2 | | | | | | |
| $1_1 - 2_1$ | 1506,4 (80) | 3067,9 | $1_1 - 1_{-1}$ | 1617,0 (90) | 3179,0 | | | |
| $2_{-2} - 3_{-2}$ | 1523,1 (60) | 3080,4 | $2_{-2} - 2_0$ | 1570,0 (75) | 3127,7 | $2_{-2} - 1_0$ | 1628,3 (70) | 3186,3 |
| $2_{-1} - 3_{-3}$ | 1540,5 (80) | 3100,2 | $2_{-1} - 2_1$ | 1542,4 (80) | 3101,8 | $2_{-1} - 1_{-1}$ | 1653,0 (90) | 3215,2 |
| $2_{-1} - 3_1$ | 1465,0 (65) | 3026,7 | $2_0 - 2_{-2}$ | 1624,2 (80) | 3186,3 | | | |
| $2_0 - 3_0$ | 1487,7 (60) | 3049,6? | $2_0 - 2_2$ | 1559,0 (ü) | 3119,7 | | | |
| $2_1 - 3_{-1}$ | 1569,7 (80) | — | | | | | | |
| $2_1 - 3_3$ | 1455,8 (10?) | 3032,8 | $2_2 - 2_{-1}$ | 1663,0 (75) | — | $2_1 - 1_1$ | 1700,3 (90) | 3277,1 |
| $2_2 - 3_2$ | 1457,1?(ü) | 3035,1 | $2_2 - 2_0$ | 1647,9 (30) | — | $2_2 - 1_0$ | 1706,8 (70) | 3283,9 |
| $2_2 - 3_{-2}$ | 1601,7 (35) | 3179,0 ü | | | | | | |
| $3_{-3} - 4_{-3}$ | 1507,3 (90) | 3065,3 | $3_{-3} - 3_{-1}$ | 1559,0 (ü) | — | $3_{-3} - 2_{-1}$ | 1653,0 (70) | 3210,9 |
| $3_{-2} - 4_{-4}$ | 1517,1 (60) | 3078,8 | $3_{-2} - 3_0$ | 1532,3 (ü) | — | $3_{-2} - 2_{-2}$ | 1668,9 (20) | 3231,1 |
| $3_{-2} - 4_0$ | 1424,1 (50 | | $3_{-1} - 3_{-3}$ | 1635,9 (ü) | ü | $3_{-2} - 2_2$ | 1603,6 (40) | — |
| $3_{-1} - 4_{-1}$ | 1472,1 (80) | 3032,8 | $3_{-1} - 3_1$ | 1559,7 (90) | 3119,7 | $3_{-1} - 2_1$ | 1638,1 (30) | 3198,9 ü |
| $3_0 - 4_{-2}$ | 1538 ü | 3119,7 | $3_0 - 3_2$ | 1527,9 (70) | 3107,9 | $3_0 - 2_0$ | 1718,1 (ü)? | 3298,4 |
| | | | $3_0 - 3_{-2}$ | 1669,8 (75) | 3250,8 | | | |
| $3_1 - 4_1$ | 1436,9 (90) | | $3_1 - 3_{-1}$ | 1646,4 (90) | | $3_1 - 2_{-1}$ | 1740,4 (70) | |
| $3_1 - 4_{-3}$ | 1595,1 (45) | | $3_1 - 3_3$ | 1533,9 (90) | | $3_2 - 2_2$ | 1771,8?(70) | |
| $3_2 - 4_0$ | 1592,3 (20) | | $3_2 - 3_0$ | 1700,3 (ü) | | $3_2 - 2_{-2}$ | 1837,8?(20) | |
| $3_3 - 4_{-1}$ | 1607,7 (40) | | $3_3 - 3_1$ | 1696,1 (90)? | | $3_3 - 2_1$ | 1773,2 (20) | |

Bande vorhanden und die beiden ersten starken Linien zu beiden Seiten der Nullstelle sind solche $Q$-Linien, nämlich $'1'_{-1} - 1_{+1}$ und $'1'_{+1} - 1_{-1}$. Zwischen ihnen liegen nur schwächere Linien höherer $J$-Werte. Aus den Werten der 1-Niveaus folgt dann für den Abstand dieser beiden Linien, also für die Breite der Lücke $\Delta\nu = (A' - C') + (A - C)$. Die übrige Struktur eines derartigen Bandentypus ist wiederholt mitgeteilt worden, so z. B. bei Dennison[1]) und bei Nielsen[2]), auf deren Arbeiten hier verwiesen sei. Die Banden bei 6,26 $\mu$ und 3,1 $\mu$ zeigen nun ganz diesen Typus, man muß aber im übrigen sehr vorsichtig sein in der Beurteilung des Bandentypus, da auch einige $\sigma$-Schwingungen durch zufällige Verlagerung des „$Q$-Zweiges" solche Lücken zeigen (siehe Arbeit II). Erst die Analyse kann hier wirkliche Aufklärung bringen. Bei $\lambda$ 6,26 beträgt die Breite dieser Lücke $\Delta\nu = 40{,}3$; bei $\lambda$ 3,12, wo ebenfalls Ansätze der Analyse vorliegen, $\Delta\nu = 45{,}3$. Da aber $A - C$ für den Grundzustand mit $\Delta = 18{,}52$ festliegt, so ist $A' - C'$ bei $\lambda$ 6,23 $\mu$ 22,8, bei der Oberschwingung $2\,\delta$ aber schon $A' - C' = 26{,}8$. Die Konstanten haben sich also durch die Deformationsschwingung nicht unwesentlich geändert. Tabelle 6 bringt die Analyse der 6,23 $\mu$-Bande, die bis $J = 3$ ziemlich einwandfrei durchgeführt werden konnte, bei höheren $J$-Werten stören leider schon zahlreiche Überlagerungen recht unangenehm. Der Analyse zugrunde gelegt wurden die neuesten Messungen von Plyler und Sleator[3]). Ferner bringt die Tabelle 7 die Rotationsterme bis $3_3$, die in der Art gewonnen wurden, daß zu jeder eingeordneten Linie der Termwert des Grundzustandes addiert und die so im $P$-, $Q$- und $R$-Zweig erhaltenen Werte dann gemittelt wurden. Die Termwerte des Grundzustandes konnten aus der bedeutend genaueren Analyse der Banden unterhalb von 1 $\mu$ übernommen werden. Denn hier im UR dürfte die Genauigkeit höchstens 0,5 $cm^{-1}$ betragen gegenüber 0,02 bei den photographierten Banden. Auch von der Oberschwingung $2\,\delta$ liegen Ansätze der Analyse vor, doch nur für die ersten Niveaus dürften sie einigermaßen gesichert sein (siehe Tabelle 6). Auf jeden Fall liegt die Nullstelle bei 3152 $cm^{-1}$. Im übrigen handelt es sich um einen Einordnungsversuch, der durch die vielen Überlagerungen erschwert wird und wo erst neue Messungen weiter führen werden.

*3. Die $\sigma$-Schwingungen.* Über die Struktur einer $\sigma$-Bande soll erst in der zweiten Arbeit ausführlich berichtet werden, da ja alle Banden unterhalb von 1 $\mu$ derartige $\sigma$-Banden sind und in dieser Spektralgegend

[1]) D. M. Dennison, Rev. of Mod. Phys. **3**, 280, 1931.
[2]) H. H. Nielsen, Phys. Rev. **38**, 1432, 1931.
[3]) E. K. Plyler u. W. W. Sleator, ebenda **37**, 1493, 1931.

Tabelle 7. Rotationsterme.

| $J$ | Term | $\lambda$ 0 | $\lambda$ 6,262 | $\lambda$ 2,663 | $\lambda$ 1,875 | $\lambda$ 1,379 | $\lambda$ 1,1350 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $0$ | 0 | 1595,5 | 3756,5 | 5332,0 | 7253 | 8807,05 |
| 1 | $1_{-1}$ | 23,78 | 1618,9 | 3780,1 | 5355,4 | 7276 | 8830,45 |
| | $1_0$ | 37,08 | 1635,4 | 3792,1 | 5370,3 | 7290 | 8844,46 |
| | $1_1$ | 42,30 | 1641,1 | 3797,3 | 5376,6 | 7295 | 8850,36 |
| | $2_{-2}$ | 70,09 | 1665,3 | 3826,0 | 5401,7 | 7321 | 8875,50 |
| | $2_{-1}$ | 79,43 | 1677,2 | 3834,1 | 5411,7 | 7327 | 8885,21 |
| 2 | $2_0$ | 95,14 | 1694,1 | 3850,0 | 5428,6 | | 8903,48 |
| | $2_1$ | 134,98 | 1742,5 | 3886,1 | 5468 | | 8944,85 |
| | $2_2$ | 136,24 | 1743,8 | 3887,7 | 5469 | | 8945,95 |
| | $3_{-3}$ | 136,76 | 1732,3 | 3892,0 | 5467,8 | 7385 | 8940,13 |
| | $3_{-2}$ | 142,22 | 1739,8 | 3896,1 | 5473,8 | 7390 | 8945,80 |
| | $3_{-1}$ | 173,30 | 1772,7 | 3928,0 | 5507 | | 8979,6 |
| 3 | $3_0$ | 206,34 | 1813,0 | 3956,9 | 5540,0 | | 9014,4 |
| | $3_1$ | 282,24 | 1820,2 | 3964,0 | 5547,8 | | 9020,7 |
| | $3_2$ | 286,80 | 1908,0 | | | | (9103,5) |
| | $3_3$ | 286,93 | 1908,2 | (4030) | 5630 | | (9104,5) |
| | $4_{-4}$ | 222,07 | | 3975,5 | 5550,0 | 7468 | 9022,49 |
| | $4_{-3}$ | 224,81 | | 3977,2 | 5553,5 | | 9025,3 |
| 4 | $4_{-2}$ | 275,49 | | 4025,7 | 5608,5 | | 9079,8 |
| | $4_{-1}$ | 300,44 | | 4051,0 | 5635,5 | | 9104,8 |
| | $4_0$ | 315,82 | | 4064,2 | 5654 | | 9121,9 |
| 5 | $5_{-5}$ | 325,37 | | 4075,9 | 5653 | 7567 | 9122,0 |
| | $5_{-4}$ | 326,54 | | 4076,3 | | | 9123,2 |
| 6 | $6_{-6,5}$ | 447,0 | | 4195 | 5772 | 7683 | 9239,1 |
| 7 | $7_{-7,6}$ | 586,4 | | 4333 | 5909 | 7815 | 9372,5 |
| 8 | $8_{-8,7}$ | 744,3 | | 4486 | 6062 | 7969 | 9523,7 |
| 9 | $9_{-9,8}$ | 920 | | 4663 | 6238 | 8140 | 9693,0 |
| 10 | $10_{-10,9}$ | 1115 | | 4853 | 6429 | 8328 | 9878 |

Tabelle 8. $R$-Zweige.

| | $J_i - J_k$ | $\lambda$ 2,663 | $\lambda$ 1,875 | $\lambda$ 1,379 | $\lambda$ 1,1350 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $1_{-1} - 0$ | 3780,1 (60) | 5353,8 (60 ü) | 7276,2 (10) | 8830,4 (3) |
| 2 | $2_{-2} - 1_{-1}$ | 3802,6 (85) | 5377,4 (50) | 7297,0 (20 ü) | 8851,7 (7) |
| | $2_{-1} - 1_0$ | 3797,7 (55) | 5375,5 (35) | 7290,3 (25) | 8848,2 (3) |
| | $2_0 - 1_1$ | 3807,9 (75) | 5386,2 (40) | 7297,0 (20 ü) | 8861,2 (4) |
| 3 | $3_{-3} - 2_{-2}$ | 3821,8 (85 ü) | 5396,7 (20) | 7313,8 (25) | 8870,1 (3) |
| | $3_{-2} - 2_{-1}$ | 3817,1 (80) | 5394,6 (40) | 7309,9 (30) | 8866,4 (10) |
| | $3_{-1} - 2_0$ | 3832,9 (50) | 5411,3 (45 ü) | | 8884,5 (4) |
| | $3_0 - 2_1$ | 3821,8 (85 ü) | 5404,8 (15) | | 8879,3 (4) |
| | $3_1 - 2_2$ | 3827,9 (40) | 5411,3 (45 ü) | | 8884,6 (3) |
| 4 | $4_{-4} - 3_{-3}$ | 3838,9 (80) | 4514,5 (45 ü) | 7330,0 (30) | 8885,7 (8) |
| | $4_{-3} - 3_{-2}$ | 3835,8 (20) | 4511,3 (45 ü) | 7326,7 (40) | 8883,0 (1) |
| | $4_{-2} - 3_{-1}$ | 3852,2 (80 ü) | 5435,1 (40) | | 8906,5 (10) |
| | $4_{-1} - 3_0$ | 3844,7 (40) | 5429,5 (50) | | 8899,9 (4) |
| | $4_0 - 3_1$ | 3852,2 (80 ü) | 5442,1 (40) | | 8909,5 (10) |
| 5 | $5_{-5} - 4_{-4}$ | 3853,9 (80) | 5429,5 (50) | 7342,8 (50) | 8899,9 (4) |
| | $5_{-4} - 4_{-3}$ | 3852,2 (80 ü) | | | 8898,4 (8) |
| 6 | $6 - 5$ | 3870,3 (80) | 5446,0 (40) | 7358,2 (25) | 8913,2 (10) |
| 7 | $7 - 6$ | 3886,4 (60) | 5461,5 (25) | 7368,3 (8) | 8925,5 (10) |
| 8 | $8 - 7$ | 3899,5 (65) | 5476,1 (40) | 7383,2 (18) | 8937,3 (6) |
| 9 | $9 - 8$ | 3917,4 (55) | 5493,5 (45) | 7396,7 (5) | 8948,7 (3) |
| 10 | $10 - 9$ | 3932,8 (40) | 5509,0 (20) | 7407,8 (10) | 8958,6 (2) |

Tabelle 9. *P*-Zweige.

| | $J_i - J_k$ | λ 2,663 | λ 1,875 | λ 1,379 | λ 1,1350 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $0 \quad - 1_{-1}$ | 3732,7 (85) | 5308,3 (20) | 7229.3 (30) | 8783,3 (8) |
| 1 | $1_{-1} - 2_{-2}$ | 3710,0 (80) | 5285,4 (25) | (7205) (ü) | 8760,4 (2) |
| | $1_0 \quad - 2_{-1}$ | 3712,5 (80) | 5291,0 (40) | 7210,8 (40) | 8765,1 (3) |
| | $1_1 \quad - 2_0$ | 3702,2 (60) | 5281,2 (15) | (7200) (ü) | 8755,2 (1) |
| 2 | $2_{-2} - 3_{-3}$ | 3688,8 (85) | 5265,4 (45) | 7184,2 (40) | 8738,8 (8 ü) |
| | $2_{-1} - 3_{-2}$ | 3691,1 (80) | 5269,6 (15) | | 8743,1 (2) |
| | $2_0 \quad - 3_{-1}$ | 3675,4 (80 ü) | 5255,5 (40 ü) | | 8730,1 (2) |
| | $2_1 \quad - 3_0$ | 3679,9 (10) | 5262,0 (10) | | 8738,8 (8 ü) |
| | $2_2 \quad - 3_1$ | 3675,4 (80 ü) | 5255,5 (40 ü) | | 8733,7 (2) |
| 3 | $3_{-3} - 4_{-4}$ | 3669,9 (40) | 5245,7 (45) | 7164.3 (45 ü) | 8718,0 (2) |
| | $3_{-2} - 4_{-3}$ | 3670,9 (80) | 5248,8 (45) | 7168.3 (40) | 8721,1 (4) |
| | $3_{-1} - 4_{-2}$ | 3649,9 (80 ü) | 5232,3 (40) | | 8704,6 (1) |
| | $3_0 \quad - 4_{-1}$ | 3656,4 (70) | 5240,0 (15) | | 8714,2 (1) |
| | $3_1 \quad - 4_0$ | 3647,6 (60) | 5232,3 (40) | | 8704,6 (3) |
| | $3_2 \quad - 4_1$ | | | | 8719,9 (1) |
| | $3_3 \quad - 4_2$ | | | | 8719,4 (1) |
| 4 | $4_{-4} - 5_{-5}$ | 3649,9 (80) | 5224,1 (20) | 7142.3 (50) | 8697,1 (4) |
| | $4_{-3} - 5_{-4}$ | | 5226,8 (45) | | 8699,0 (1) |
| 5 | $5 \quad - 6$ | 3628,8 (80) | 5207,0 (45) | 7120,5 (40) | 8676,0 (1) |
| 6 | $6 \quad - 7$ | 3607.5 (40) | 5186,0 (25) | 7095.8 (30) | |
| 7 | $7 \quad - 8$ | 3587,4 (65) | 5164,9 (15) | 7071.2 (25) | |
| 8 | $8 \quad - 9$ | 3566,8 (70) | 5142,2 (5) | 7047.7 (15) | |
| 9 | $9 \quad - 10$ | 3545,6 (30) | | 7025.6 (15) | |
| 10 | $10 \quad - 11$ | 3523,1 (30) | | | |

Tabelle 10. *Q*-Zweige.

| $J_i - J_k$ | λ 2,663 | λ 1,875 | λ 1,1350 |
|---|---|---|---|
| $1_0 \quad - 1_1$ | 3749,9 (85) | 5327,8 (40) | 8802.1 (8) |
| $1_1 \quad - 1_0$ | 3760,2 (75) | 5339,8 (50) | 8813,1 (6) |
| $2_{-1} - 2_0$ | 3738,9 (20) | 5327,8 (40) | 8790,0 (1) |
| $2_0 \quad - 2_{-1}$ | 3770,6 (70) | 5349,0 (20) | 8824,1 (3) |
| $2_1 \quad - 2_2$ | 3749,9 (85 ü) | 5333,4 (20) | 8808,6 (5) |
| $2_2 \quad - 2_1$ | 3752,8 (20) | 5337,6 (15) | 8811,1 (10) |
| $3_{-2} - 3_{-1}$ | 3722,6 (80) | 5300,6 (15) | (8772) |
| $3_{-1} - 3_{-2}$ | 3785,7 (55) | 5364,5 (25) | 8833,0 (3) |
| $3_0 \quad - 3_1$ | 3745,3 (85) | 5337,6 (15) | 8802.1 (8 ü) |
| $3_1 \quad - 3_0$ | 3757,7 (50) | 5339,8 (50 ü) | 8814,5 (1) |
| $3_2 \quad - 3_3$ | 3742,0?(60 ü) | 5345,3 (50) | 8817,6 (7) |
| $3_3 \quad - 3_2$ | | | |
| $4_{-3} - 4_{-2}$ | 3702,2 (60 ü) | 5273,2?(10) | (8749) |
| $4_{-2} - 4_{-3}$ | 3702,6 (85 ü) | 5386,2 (40 ü) | 8855.2 (1) |
| $4_{-1} - 4_0$ | 3736.6?(85) | 5315,8 (15) | 8789,2 (1) |
| $4_0 \quad - 4_{-1}$ | 3766.5 (10) | 5353,8 (60 ü) | 8821,7 (3) |

wegen der besseren Auflösung ihre Struktur deutlicher zutage tritt. Am weitgehendsten ließ sich wohl die Grundschwingung $\nu\,(\sigma)$ bei 2,66 $\mu$ analysieren, ebenfalls nach den Messungen von Plyler und Sleator. Tabelle 8 bis 10 enthält die Resultate zusammen mit denen der drei anderen Banden dieser Art, ebenso Tabelle 7 die Rotationsterme. Bei der nächsten Bande 1,875 $\mu$, wo die neueren Messungen von Plyler[1]) verwendet wurden, läßt die Auflösung bereits etwas zu wünschen übrig, insbesondere ist die Meßgenauigkeit — wohl infolge der häufigen Überlagerungen — eine geringere. Bei der letzten mit thermischen Meßinstrumenten untersuchten Bande bei 1,28 $\mu$ — ebenfalls durch Plyler[1]) — ist es sicher, daß eine Auflösung der Bande *noch nicht* vorliegt. Es treten lediglich die charakteristischen $P$- und $R$-Serien der tiefsten $J_{-J}$-Terme hervor. Immerhin genügt dies, um die Nullstelle der Bande auf eine Frequenzeinheit genau festzulegen. Für die Berechnung der Konstanten reichen die Messungen kaum mehr aus, sie lassen sich aber aus den anderen Banden abschätzen. Die letzte Bande bei 1,13 $\mu$ konnte kürzlich in Weiterverfolgung der von mir in Bonn begonnenen photographischen Untersuchung der Rotationsschwingungsspektren von Hedfeld und Lueg[2]) photographiert werden. Im Vergleich zu den ebenfalls mit großen Gittern photographierten Banden unterhalb von 1 $\mu$ läßt aber bei der Analyse die Meßgenauigkeit noch zu wünschen übrig, immerhin gelang sie auch hier befriedigend.

*4. Die Molekülkonstanten.* Die hier durchgeführte Teilanalyse umfaßt etwa 290 Linien. Dies ist bereits ein beachtenswerter Prozentsatz der vorliegenden Messungen, wenn man berücksichtigt, daß nur die ersten Terme bis $J = 4$ analysiert wurden (wegen der kurzen langen Serien der $J_{-J}$-Terme) und daß die Anzahl der Terme mit $J$ proportional wächst. Eine Ausdehnung der Analyse wurde aber vorläufig noch nicht vorgenommen, da durch die vorliegenden Terme die Moleküldaten der verschiedenen Schwingungszustände gesichert waren. Allerdings ist die Genauigkeit ihrer Berechnung hier im Ultraroten noch nicht sehr groß und dürfte kaum über die erste Dezimalstelle hinter dem Komma hinausgehen. Eine Zusammenstellung dieser Daten bringt die letzte Tabelle. Eine Diskussion möchte ich vorläufig noch verschieben, bis auch die Werte der anderen elf Banden mitgeteilt sind. Schon hier sei kurz erwähnt, daß das *schwingende* Molekül nur mittlere Trägheitsmomente liefern kann und daß demzufolge die Beziehung $I_A + I_B = I_C$ nicht streng gilt.

---

[1]) E. K. Plyler, Phys. Rev. **39**, 77, 732.
[2]) P. Lueg u. K. Hedfeld, ZS. f. Phys. **75**, 512, 1932.

Tabelle 11. Molekülkonstanten.

| | 0 | $\lambda$ 6,269 | $\lambda$ 3,168 | $\lambda$ 2,663 | $\lambda$ 1,875 | $\lambda$ 1,379 | $\lambda$ 1,135 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(v_a v_\pi v_\delta)$ | (0, 0, 0) | (0, 0, 1) | (0, 0, 2) | (1, 0, 0) | (1, 0, 1) | (1, 1, 0) | (1, 1, 1) |
| $\nu_0$ | 0 | 1595,4 | 3152 | 3756,35 | 5332,3 | 7253 | 8807,0 |
| $A$ | 27,81 | 30,70 | 35,8 | 26,50 | 29,0 | 26,1 | 28,60 |
| $B$ | 14,50 | 14,70 | 15,0 | 14,47 | 14,6 | 14,3 | 14,7 |
| $C$ | 9,28 | 9,12 | 9,0 | 9,20 | 8,8 | 8,9 | 8,71 |
| $I_A$ | $0{,}995 \cdot 10^{-40}$ | 0,901 | 0,77 | 1,045 | 0,95 | 1,06 | 0,967 |
| $I_B$ | 1,908 | 1,88 | 1,85 | 1,91 | 1,89 | 1,93 | 1,88 |
| $I_C$ | 2,980 | 3,07 | 3,08 | 3,01 | 3,14 | 3,11 | 3,18 |
| $\Delta$ | 0,077 | 0,29 | 0,46 | 0,06 | 0,30 | 0,08 | 0,33 |
| $\alpha$ | 105° 6′ | 107° 30′ | 111° 10′ | 103° 45′ | 106° 30′ | 103° 40′ | 105° 30′ |
| $r$ | $0{,}970 \cdot 10^{-8}$ | 0,984 | 0,984 | 0,975 | 0,995 | 0,992 | 1,002 |

Tabelle 11 bringt diese Abweichung als $\Delta = I_C - (I_A + I_B)$. Sie ist auch schon im Grundzustand nachweisbar, dessen Werte bereits an anderer Stelle mitgeteilt wurden. Diese Abweichung ruft nun eine gewisse Schwierigkeit bei der Berechnung der Valenzwinkel und der Kernabstände hervor, wo ebenfalls nur Mittelwerte erhalten werden können, die etwas schwanken, je nachdem, welches Trägheitsmoment der Berechnung zugrunde gelegt wird. Um hier daher eine gewisse Einheitlichkeit zu erzielen, ist der Winkel jedesmal aus der Beziehung [Gleichung (2)] $\operatorname{tang} \varphi = {}^2/_3 \sqrt{2\,A/B}$, der Kernabstand aber aus dem dritten Trägheitsmoment berechnet worden, das wenig winkelempfindlich ist:

$$I_C = 2\,H r^2 (1 - {}^1/_2 \cos^2 \varphi).$$

Auf diese Weise erkennt man wohl am besten, wie das Molekül durch die Schwingungen deformiert wird. Auf die Wechselwirkung selbst sei aber noch nicht eingegangen, es sei nur bemerkt, daß sie bei der Deformationsschwingung stets am größten ist. Durch sie wird insbesondere $A$ wesentlich vergrößert, während sonst bei den anderen Schwingungszuständen eine Abnahme von $A$, $B$ und $C$ festzustellen ist. Dies wirkt sich dann in einer entsprechend starken Änderung des Valenzwinkels aus, was ja ganz dem Wesen einer Deformationsschwingung entspricht.

Es bleibt mir noch die angenehme Pflicht, den Freunden der Universität, der Helmholtz-Gesellschaft und der Deutschen Notgemeinschaft meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Sie alle sind durch Gewährung von Hilfsmitteln am Erfolg dieser Untersuchungen von Molekülspektren beteiligt.

*Heidelberg*, Phys.-chem. Institut der Universität, Dezember 1932.

# Atomare Wellenfunktion im Impulsraum.

Von **W. Elsasser** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1933.)

**Die Transformation der Schrödingerschen Eigenfunktionen auf Impulse als unabhängige Variable wird für die einfachsten Systeme der Quantenmechanik durchgeführt. Die Transformation wird ausgeführt für die Eigenfunktionen des Oszillators, Rotators und des Wasserstoffatoms. Dabei ergibt sich, daß die ersten beiden Funktionssysteme bei der Transformation in sich selbst übergehen. Der radiale Anteil der Wasserstoffeigenfunktionen wird in ein Funktionssystem von einfachem Bau übergeführt, das sich auch im Falle des kontinuierlichen Spektrums durch elementare Funktionen ausdrücken läßt.**

Für viele Probleme der Quantenmechanik ist die Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen oder anderer Teilchen von Bedeutung. Während in der klassischen Mechanik bei Kenntnis der Bahn eine einfache Differentiation genügt, um die Geschwindigkeit zu erhalten, ist in der Quantenmechanik für denselben Zweck eine Integraltransformation erforderlich. Es ist dies bekanntlich die Fouriersche Transformation. Man kann auch, wie dies Dirac[1]) zuweilen getan hat, von vornherein die Problemstellung mit den Geschwindigkeiten bzw. Impulsen als unabhängigen Variablen formulieren und erhält dann Antwort auf die Frage nach der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit einer bestimmten Geschwindigkeit anzutreffen. Eine derartige Fragestellung ist oftmals (z. B. bei Stoßprozessen) der physikalischen Natur des Problems besser angepaßt als die Betrachtung von Wellen im gewöhnlichen Raum (wenn auch mathematisch naturgemäß äquivalent). Es erschien somit wünschenswert, die Impulsraummethode, die in dem allgemeinen Schema der quantenmechanischen Transformationstheorie als ein besonders wichtiger Spezialfall enthalten ist, eingehender zu studieren. Wieweit die Impulswellenfunktionen in komplizierteren Fällen für praktische Zwecke der Rechnung den gewöhnlichen $\psi$-Funktionen vorzuziehen sind, läßt sich im einzelnen noch nicht absehen; doch dürften dieselben auch an sich von einem gewissen Interesse sein.

Die Arbeit gliedert sich folgendermaßen: In § 1 werden einige Sätze über das Verhalten von Operatoren und deren Eigenfunktionen bei der

[1]) P. A. M. Dirac, ZS. f. Phys. **44**, 585, 1927; vgl. auch Prinzipien der Quantenmechanik. Kap. X.

Fourierschen Transformation abgeleitet. § 2 enthält eine Hilfsbetrachtung, um die Impulseigenfunktionen auch in denjenigen Fällen bestimmen zu können, wo die direkte Anwendung der Fourierschen Transformation nicht möglich ist (Methode der komplexen Integration). In § 3 wird die Transformation für die Hermiteschen Funktionen und die Kugelfunktionen durchgeführt. § 4 enthält die Transformation für den radialen Anteil der Wasserstoffeigenfunktionen.

*§ 1. Die Fouriersche Abbildung.* Mit $\psi(x)$ werden im folgenden durchweg eine Funktion im gewöhnlichen Raum ($x$-Raum) bezeichnet und $\varphi(p)$ sei die zugehörige „Bildfunktion" im Impulsraum ($p$-Raum). Das Fouriersche Integral vermittelt die *lineare Abbildung*:

$$\varphi(p) = h^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2\pi i}{h} p x} \psi(x)\, \mathrm{d}x \tag{1}$$

und entsprechende Formeln im mehrdimensionalen Fall. Ist $\psi(x)$ eine *normierte* Funktion, so ist $\varphi(p)$ ebenfalls normiert. Im folgenden sei vorausgesetzt, daß $\psi(x)$ im Unendlichen hinreichend stark verschwindet, so daß das Integral konvergiert; den Fall, daß diese Bedingung nicht erfüllt ist, verschieben wir auf § 2. Die Transformation (1) vermittelt die Abbildung der Operatoren:

$$x \to -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial p}, \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} \to p. \tag{2}$$

Denn differenzieren wir beide Seiten der Gleichung (1) nach $p$, was rechterhand unter dem Integralzeichen geschehen kann, so folgt

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial p}\varphi(p) = h^{-1/2} \int e^{-\frac{2\pi i}{h} p x}\, x \cdot \psi(x)\, \mathrm{d}x,$$

und andererseits erhält man mit Hilfe einer Partialintegration leicht

$$h^{-1/2} \int e^{-\frac{2\pi i}{h} p x} \left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)\right) \mathrm{d}x$$

$$= -h^{-1/2} \int \psi(x) \left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} e^{-\frac{2\pi i}{h} p x}\right) \mathrm{d}x = p \cdot \varphi(p).$$

Ist allgemein

$$F\left(x, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

ein Differentialoperator in $x$, so wird er durch die Fouriersche Transformation übergeführt in

$$F\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial p}, p\right).$$

Zum Beweis bedenken wir, daß, wenn diese Eigenschaft für die beiden Operatoren $F$ und $G$ statthat, sie trivialerweise auch für den Operator $F \cdot G$ (sowie naturgemäß auch für $F + G$) gilt. Somit gilt sie allgemein für jeden Operator, der sich aus den Ausdrücken (2) aufbauen läßt und für diese selbst haben wir die Abbildungseigenschaft soeben bewiesen.

Wir zeigen jetzt, daß das „skalare Produkt" zweier Funktionen eine Invariante gegen Fouriertransformationen ist. Seien $\psi_1$ und $\psi_2$ zwei Funktionen im $x$-Raum und $\varphi_1$ und $\varphi_2$ die zugehörigen Bildfunktionen im $p$-Raum, so soll gelten

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_1(p)\, \varphi_2(p)\, \mathrm{d}p = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1(x)\, \psi_2(x)\, \mathrm{d}x.$$

Zum Beweis setzen wir auf der linken Seite den Wert (1) für die Funktionen ein und erhalten mit Vertauschung der Integrationsreihenfolge:

$$\int \varphi_1(p)\, \varphi_2(p)\, \mathrm{d}p = h^{-1} \int \mathrm{d}p \int \mathrm{d}x_1\, e^{-\frac{2\pi i}{h} p x_1}\, \psi_1(x_1) \int \mathrm{d}x_2\, e^{-\frac{2\pi i}{h} p x_2}\, \psi_2(x_2)$$

$$= \int \mathrm{d}x_1\, \psi_1(x_1) \left\{ h^{-1} \int \mathrm{d}p \int \mathrm{d}x_2\, e^{-\frac{2\pi i}{h} p (x_1 - x_2)}\, \psi_2(x_2) \right\}.$$

Die geschweifte Klammer in dem letzten Ausdruck ist aber nichts anderes als das wohlbekannte Fouriersche Doppelintegral und hat den Wert $\psi_2(x_1)$, womit Formel (3) bewiesen ist. Aus diesem Satz geht hervor, daß ein normiertes Orthogonalsystem von Funktionen wieder in ein ebensolches übergeht. Ferner sind offenbar die Matrixelemente irgendeines Operators $F$ gebildet mit irgendeinem Orthogonalsystem, also die Größen

$$F_{n\,m} = \int \psi_n^{\vee} F\, \psi_m\, \mathrm{d}x,$$

Invarianten der Fouriertransformation. Um dies einzusehen, hat man nur in dem Integral (3) für $\psi_2$ den Wert $F\,\psi_m$ einzusetzen. Sei ferner $F\,\psi = 0$ eine lineare Differentialgleichung im $x$-Raum, dann gilt für die Bildfunktion $\varphi$ die Gleichung $G\,\varphi = 0$, wo $G$ derjenige Operator ist, der aus $F$ durch die Abbildung (2) hervorgeht. Zum Beweis multipliziere man $F$ von links mit einer beliebigen Funktion von $x$ und integriere; da dies Skalarprodukt für eine *beliebige* Funktion verschwindet, so folgt nach (3), daß auch das Skalarprodukt von $G$ mit einer beliebigen Funktion von $p$ verschwindet, weshalb $G\,\varphi$ selbst verschwinden muß. Von besonderem Interesse sind diejenigen linearen Differentialgleichungen und Eigenwertprobleme, die unter einer Fourierschen Transformation in sich selbst übergehen; in diese Klasse gehört im Eindimensionalen die Differentialgleichung der

Hermiteschen Funktionen und im Mehrdimensionalen die der Kreis- und Kugelfunktionen.

Wir haben bisher die Voraussetzung gemacht, daß die betrachteten Funktionen im Unendlichen hinreichend stark verschwinden. Diese Voraussetzung ist aber bei den physikalischen bedeutsamen Funktionen keineswegs immer erfüllt. Wenn wir beispielsweise eine ebene Welle betrachten, so kann das Fourierintegral über eine solche nicht ohne weiteres ausgeführt werden. Um auch solche Fälle behandeln zu können, schalten wir eine Hilfsbetrachtung ein.

*§ 2. Fourierintegral im Komplexen*[1]). An sich könnte man zur Behandlung derartiger Fälle, wie die Eigenfunktionen im Streckenspektrum, eine Methode einschlagen, die sich direkt an die mathematische Theorie des Streckenspektrums anschließt. Die Eigenfunktionen im kontinuierlichen Spektrum verhalten sich (im Eindimensionalen) asymptotisch, wie $\sin(2\pi h^{-1} p x) +$ höhere Glieder, wobei die letzteren negative Potenzen von $x$ im Nenner enthalten und somit integrabel sind. In der Theorie treten jedoch nirgends die Eigenfunktionen selber auf, sondern stets nur die Integrale der Eigenfunktionen über ein endliches Spektralintervall und für diese verschwinden die Konvergenzschwierigkeiten. Häufig ist es jedoch praktisch zweckmäßiger, mit den Eigenfunktionen selbst zu rechnen und folgendermaßen zu verfahren. Wir setzen in Gleichung (1):

$$p = p' - i\alpha \quad \text{für} \quad x > 0,$$
$$p = p' + i\alpha \quad \text{für} \quad x < 0.$$

Man kann dann schreiben

$$\varphi(p \mp i\alpha) = h^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2\pi i}{h} p x} e^{\mp \frac{2\pi a}{h} x} \psi(x)\, \mathrm{d}x.$$

Indem man hier $e^{\mp \frac{2\pi a}{h} x} \psi(x)$ als neue zu transformierende Funktion ansieht, lautet die Umkehrformel des Fourierschen Integrals

$$e^{\mp \frac{2\pi a}{h}} \psi(x) = h^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{2\pi i}{h} p x} \varphi(p \mp i\alpha)\, \mathrm{d}p$$

oder

$$\psi(x) = h^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{2\pi i}{h}(p \mp i\alpha)} \varphi(p \mp i\alpha)\, \mathrm{d}p \qquad (3,$$

[1]) Die Betrachtungen dieses Paragraphen dienen im wesentlichen dazu, gewisse, in der zitierten Arbeit von Dirac enthaltene Rechnungen zu präzisieren, sie sind für das Verständnis des folgenden nicht erforderlich.

oder

$$\psi(x) = h^{-1/2} \int_{-\infty \pm i a}^{+\infty \pm i a} e^{\frac{2\pi i}{h} p x} \varphi(p)\, \mathrm{d}p, \qquad (4)$$

wobei jetzt als Integrationsweg eine Parallele oberhalb oder unterhalb der reellen $p$-Achse zu nehmen ist, je nachdem ob $x$ positiv oder negativ ist. Diese Beziehungen lassen sich folgendermaßen interpretieren: Wie sich unten am Beispiel der Wasserstoffeigenfunktionen zeigen wird, liefert eine Funktion, welche sich asymptotisch für große $x$ wie ein Sinus verhält, eine Fouriersche Transformierte, die auf der reellen $p$-Achse einen singulären Punkt enthält. Die abgeleiteten Formeln geben Aufschluß über die gegenseitige Abhängigkeit der beiden Grenzprozesse, Integration über die oszillierende $x$-Funktion und Integration über die Singularität der $p$-Funktion. Sieht man $\varphi(p)$ als denjenigen Grenzwert an, welcher entsteht, wenn man von dem Integral über eine gedämpfte Welle ausgeht und dann die Dämpfung zu Null gehen läßt, so erhält man umgekehrt $\psi(x)$ als denjenigen Wert des Integrals (4), der einer bestimmten Umgehung der singulären Stelle von $\varphi(p)$ in der komplexen $p$-Ebene entspricht. Unter Anwendung dieses Kunstgriffes ist es möglich, auch die Eigenfunktionen von Systemen mit kontinuierlichem Spektrum in gewöhnlicher Weise der Fourierschen Transformation zu unterwerfen.

*§ 3. Oszillator und Rotator.* Die Bewegungsgleichung des Oszillators lautet

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + (4\pi^2 \nu_0^2 x^2 - 2E)\,\psi = 0.$$

Mit $y = 2\pi \nu_0^{1/2} h^{-1/2} x$ lauten die (noch nicht normierten) Lösungen bekanntlich:

$$\psi(y) = e^{-\frac{y^2}{2}} H_n(y),$$

wo $H_n$ das $n$-te Hermitesche Polynom ist. Durch die Fouriersche Transformation geht das Eigenwertproblem über in

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}p^2} + \frac{p^2 - 2E}{4\pi^2 \nu_0^2}\varphi = 0,$$

was in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Gleichung zu den Eigenwerten

$$E = \frac{h\nu_0}{2}(2n+1)$$

führt und zu Eigenfunktionen, welche mit der Abkürzung $q = \nu_0^{-1/2} h^{-1/2} p$ lauten

$$\varphi(q) = e^{-\frac{q^2}{2}} H_n(q).$$

Es folgt noch die Beziehung

$$y \cdot q = \frac{2\pi}{h},$$

deren Gültigkeit offenbar unmittelbar mit dem Bestehen der Ungenauigkeitsrelation zusammenhängt. Die Tatsache, daß die Hermiteschen Orthogonalfunktionen bei einer Fourierschen Transformation in sich selbst übergehen, findet ihren Ausdruck in einer homogenen Integralgleichung für diese Funktionen. Da die Normierung einer Funktion bei der Transformation erhalten bleibt, so folgt offenbar, daß die Eigenwerte der Integralgleichung Einheitswurzeln sein müssen. Es zeigt sich, daß in der Tat nur die vierten Einheitswurzeln auftreten. Die Beziehung, die im Anhang bewiesen wird, lautet:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iqy} e^{-\frac{y^2}{2}} H_n(y)\, dy = (i)^n e^{-\frac{q^2}{2}} H_n(q).$$

Man kann sie auch als Reihenentwicklung in der Form schreiben

$$e^{iqy} = \sqrt{2}\, e^{-\frac{y^2+q^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (i)^n \frac{H_n(y) H_n(q)}{2^n n!}.$$

Man kann aus der obigen Integralgleichung leicht den folgenden Satz entnehmen: Jede Funktion, die durch eine Fouriersche Transformation in sich selbst übergeführt wird, läßt sich in eine Reihe nach Hermiteschen Funktionen entwickeln, in der nur solche Indizes vorkommen, die modulo 4 miteinander kongruent sind.

Wir kommen jetzt zu mehrdimensionalen Fourierintegralen. Im Zweidimensionalen ist der Operator

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{h}{2\pi i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

invariant. Seine Eigenfunktionen, die trigonometrischen Funktionen, genügen demnach einer Integralgleichung, die sich aus dieser Invarianzeigenschaft ableiten läßt. Seien $\varrho$, $\varphi$ Polarkoordinaten in der $x$-Ebene und $\varrho'$, $\varphi'$ Polarkoordinaten in der $p$-Ebene. Dann ist

$$\exp 2\pi i h^{-1} (x p_x + y p_y) = \exp 2\pi i h^{-1} \varrho \varrho' \cos(\varphi - \varphi').$$

Die gesuchte Integralgleichung ist nichts anderes als eine aus der Theorie der Besselschen Funktionen wohlbekannte Relation[1]); wir schreiben sie hier in einer Gestalt, die ein wenig von der in den Lehrbüchern üblichen abweicht:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-iz\cos(\varphi-\varphi')}\, e^{in\varphi}\,\mathrm{d}\varphi = (i)^n J_n(z)\, e^{in\varphi'}.$$

Der Eigenwert lautet also $(i)^n J_n(z)$, wo $J_n$ die Besselsche Funktion mit *ganzzahligem* Index $n$ ist (nur für solche gilt die Beziehung). Durch Aufspaltung in Real- und Imaginärteil erhält man je eine Integralgleichung für die Cosinus- bzw. Sinusfunktionen.

Dies Resultat läßt sich ohne allzu große Schwierigkeiten auf den dreidimensionalen Fall übertragen. Nur treten dann an Stelle der Besselschen Funktionen mit ganzzahligen Indizes solche mit halbzahligen Indizes auf. Wieder sind die Momentenoperatoren invariant gegen die Vertauschung von $x$ und $p$ und daher auch der Operator

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\left|\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)^2+\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)^2+\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right|,$$

dessen Eigenfunktionen bekanntlich die Kugelfunktionen sind. Wir führen im $x$-Raum Polarkoordinaten $r$, $\vartheta$, $\varphi$ ein und im $p$-Raum ebenfalls Polarkoordinaten $r'$, $\vartheta'$, $\varphi'$. Ist $\omega$ der Winkel zwischen den Richtungen der Radiusvektoren im $x$-Raum bzw. $p$-Raum, also

$$\cos\omega = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi-\varphi'),$$

so lautet die Fouriertransformation

$$\psi(r',\vartheta',\varphi') = h^{-3/2}\int e^{-\frac{2\pi i}{h}rr'\cos\omega}\,\psi(r,\vartheta,\varphi)\,\mathrm{d}S. \tag{5}$$

Sei nun $Y$ eine Kugelfunktion, welche wir sogleich als normiert annehmen wollen,

$$Y_l^m(\vartheta,\varphi) = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\,\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right)^{1/2}\sin^m\vartheta\, P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi},$$

so lautet die Integralgleichung

$$h^{-3/2}\int e^{-\frac{2\pi i}{h}rr'\cos\omega}\, Y_l^m(\vartheta,\varphi)\,\mathrm{d}\sigma$$
$$= (-i)^l\left(\frac{2\pi rr'}{h}\right)^{-1/2} J_{l+1/2}\left(\frac{2\pi rr'}{h}\right) Y_l^m(\vartheta',\varphi'), \tag{6}$$

[1]) Frank-Mises, Bd. I, S. 329; Whittacker-Watson, § 17, 23.

wo jetzt die Integration über die Kugeloberfläche zu erstrecken ist. $J_{s+1/2}$ ist eine Besselsche Funktion mit *halbzahligem* Index. Zum Beweis dieser Gleichung ziehen wir die Reihenentwicklung heran[1]):

$$e^{i x \cos \omega} = \sum_{n=0}^{\infty} (i)^n \frac{2n+1}{2} \left(\frac{2\pi}{x}\right)^{1/2} J_{n+1/2}(x) P_n(\cos\omega)$$

und entwickeln hier wieder $P_n(\cos\omega)$ nach den zugeordneten Funktionen[2]), was sich mit den normierten Kugelfunktionen $Y$ schreiben läßt:

$$P_n(\cos\omega) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{s=-n}^{s=+n} Y_n^s(\vartheta, \varphi)\, Y_n^{-s}(\vartheta', \varphi').$$

Setzt man diese beiden Entwicklungen in die linke Seite von Gleichung (3) ein und integriert gliedweise, so ergibt sich wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen die rechte Seite. Geht man zu den reellen (und im übrigen nicht notwendig normierten) Kugelfunktionen über, die gewöhnlich in der Analysis gebraucht werden, so ergeben sich durch Trennung von Real- und Imaginärteil in (6) zwei Integralgleichungen für diese Funktionen. Diese Gleichungen haben einen reellen, symmetrischen Kern und lauten verschieden, je nachdem ob $l$ gerade oder ungerade ist. Da dieselben in der dem Verfasser zugänglichen mathematischen Literatur nirgends angegeben sind, mögen sie hier noch ausgeschrieben werden[3]):

$$(2\pi)^{-3/2} \int \cos(x\cos\omega) \sin^m\vartheta\, P_l^m(\cos\vartheta) \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi \,.\, d\sigma$$
$$= (-1)^{l/2}\, x^{-1/2} J_{l+1/2}(x) \sin^m\vartheta'\, P_l^m(\cos\vartheta') \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi'$$

für gerades $l$, und

$$(2\pi)^{-3/2} \int \sin(x\cos\omega) \sin^m\vartheta\, P_l^m(\cos\vartheta) \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi \,.\, d\sigma$$
$$= (-1)^{\frac{l-1}{2}}\, x^{-1/2} J_{l+1/2}(x) \sin^m\vartheta'\, P_l^m(\cos\vartheta') \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi'$$

für ungerades $l$.

*§ 4. Die Wasserstoffeigenfunktionen.* Um die Transformation für diese Funktionen durchzuführen, legen wir dieselben in der Form eines komplexen Integrals zugrunde[4]). Wenn

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = K_n^l(r)\, Y_l^m(\vartheta, \varphi),$$

---

[1]) Frank-Mises, Bd. II, S. 492.

[2]) Frank-Mises, Bd. I, S. 319; Whittacker-Watson, § 18, 4.

[3]) Formeln, die mit dieser Integralgleichung aufs engste zusammenhängen, sind von Gegenbaur aufgestellt worden: Watson, Theory of Bessel functions, § 12, 4.

[4]) E. Schrödinger, Abhandl. über Wellenmechanik, S. 5.

so wird

$$R_n^l(r) = N(n,l) \cdot r^l \int e^{zr} \left(z - \frac{1}{an}\right)^{l+n} \left(z + \frac{1}{an}\right)^{l-n} \mathrm{d}z.$$

Dabei ist $N(n, l)$ ein Normierungsfaktor, $a$ Wasserstoffradius, $n, l$ Quantenzahlen. Der Integrationsweg in der komplexen $z$-Ebene wird später angegeben werden. Gehen wir nun zum Impulsraum über, so ist es zweckmäßig, an Stelle der Impulse die *Wellenzahlen* einzuführen. Wenn $r'$ wie oben den radialen Anteil des Impulses bezeichnet, so setzen wir

$$k = \frac{2\pi r'}{h}.$$

Sei nun

$$q(k, \vartheta', \varphi') = Q_n^l(k)\, Y_l^m(\vartheta' \varphi'),$$

so findet man aus (5) durch Einsetzen von (8) (unter Vernachlässigung unwesentlicher Faktoren vom Betrag 1:

$$Q_n^l(k) = N(n,l)\, k^{-1/2} \int r^{l+3/2} J_{l+1/2}(kr)\, \mathrm{d}r \int e^{zr} \left(z - \frac{1}{an}\right)^{l+n} \left(z + \frac{1}{an}\right)^{l-n} \mathrm{d}z. \quad (7)$$

Um hier weiter zu kommen, müssen wir die Reihenfolge der Integrationen miteinander vertauschen, ein Prozeß, dessen Berechtigung jetzt diskutiert werden soll. Damit das Integral über $r$ konvergiert, ist offenbar die notwendige und hinreichende Bedingung die, daß der Realteil von $z$ stets negativ bleibt, dann macht der Faktor $e^{zr}$ das Integral konvergent. Wir haben zu untersuchen, ob diese Bedingung erfüllt werden kann. Im diskreten Spektrum ist $n$ positiv, reell und ganzzahlig und der Ausdruck

$$\left(z - \frac{1}{an}\right)^{l+n} \left(z + \frac{1}{an}\right)^{l-n}$$

besitzt einen $(n-1)$-fachen Pol an der Stelle $z = -1/an$. Die Eigenfunktionen ergeben sich hier durch Umkreisung dieses Punktes. Man kann also offenbar den Integrationsweg so wählen, daß der Realteil von $z$ stets negativ bleibt. Im kontinuierlichen Spektrum ist $n$ rein imaginär, man hat dann zwei Verzweigungspunkte auf der imaginären $z$-Achse, als Integrationsweg dient ein geschlossener Umlauf um diese beiden Punkte. Derselbe kann auch deformiert werden in einen Weg, der vom einen Verzweigungspunkt zu dem anderen führt. Auf jeden Fall gibt es auf dem Integrationsweg zumindest zwei Punkte, für welche der Realteil von $z$ verschwindet. Um (7) auch hier berechnen zu können, multiplizieren wir den Integranden mit $e^{-ar}$ und führen erst nach Ausführung der Integration

den Grenzübergang $\alpha \to 0$ durch. Wir setzen $z' = \alpha - z$. Mit Hilfe der im Anhang bewiesenen Formel

$$\int_0^\infty e^{-z'r} J_\nu(kr)\, r^{\nu+1}\, \mathrm{d}r = \frac{2z'(2k)^\nu\, T(\nu+\frac{3}{2})}{(z'^2+k^2)^{\nu+3/2}\sqrt{\pi}}$$

geht nun das Integral (7) über in

$$Q_n^l(k) = -4(2\pi)^{-1/2} N(n,l)\,(l+1)!\,(2k)^l \int \frac{z'\left(z-\frac{1}{an}\right)^{l+n}\left(z-\frac{1}{an}\right)^{l-n}}{(z'^2+k^2)^{l+2}}\,\mathrm{d}z. \quad (8)$$

Die Eigenfunktionen im Falle des *diskreten* Spektrums gewinnt man hieraus am bequemsten durch Residuenbildung an der Stelle $z = -1/an$. Es ist noch $z' = -z$ zu setzen und es sei $anz = s$. Dann wird:

$$Q_n^l(k) = 4i(2\pi)^{1/2} N(n,l) a^2 n^2 \frac{(l+1)!}{(n-l-1)!}(2k)^l \frac{d^{n-l-1}}{ds^{n-l-1}}\left(\frac{s(s-1)^{n+l}}{(s^2+a^2n^2k^2)^{l+2}}\right)_{s=-1}$$

Im Falle des *kontinuierlichen* Spektrums erhalten wir die Eigenfunktionen, wenn wir die Residuen an den beiden Stellen $z' = \pm ik$ berechnen. Der Wert des Integrals reduziert sich auf die Summe der beiden Residuen, da man leicht sieht, daß ein geschlossener Umlauf im Unendlichen keinen Beitrag zum Integral liefert. Wir führen die Abkürzung

$$\frac{1}{an} = ik_0$$

ein und erhalten

$$Q(k) = 4(2\pi)^{1/2} N(k_0,l)(-2k)^l \frac{d^{l+1}}{d(k^2)^{l+1}} \int \frac{z'(z-ik_0)^{l-\frac{i}{ak_0}}(z+ik_0)^{l+\frac{i}{ak_0}}}{z'^2+k^2}\,\mathrm{d}z$$

$$= 2(2\pi)^{-1/2} N(k_0,l)(-2k)^l \frac{d^{l+1}}{d(k^2)^{l+1}} \int \left(\frac{1}{z'-ik}+\frac{1}{z'+ik}\right)(z-ik_0)^{l-\frac{i}{ak_0}}(z+ik_0)^{l+\frac{i}{ak_0}}\,\mathrm{d}z$$

$$= 2i(2\pi)^{1/2} N(k_0,l)(-2k)^l \Big|(\alpha-ik-ik_0)^{l-\frac{i}{ak_0}}(\alpha-ik+ik_0)^{l+\frac{i}{ak_0}}$$

$$+ (\alpha+ik-ik_0)^{l-\frac{i}{ak_0}}(\alpha+ik+ik_0)^{l+\frac{i}{ak_0}}\Big|.$$

Diesen Ausdruck können wir für den Spezialfall $\alpha = 0$ noch etwas weiter vereinfachen. Wir erhalten dann schließlich als Ausdruck für die Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums

$$Q^l(k,k_0) = 4i(2\pi)^{1/2} N(k_0,l)(2k)^l \frac{d^{l+1}}{d(k^2)^{l+1}}\left[(k^2-k_0^2)^l \cos\left(\frac{1}{ak_0}\log\frac{k-k_0}{k+k_0}\right)\right].$$

Besonders übersichtliche Ausdrücke erhält man für den Grenzfall $k_0 = 0$, also an der Seriengrenze. Dann wird

$$Q^l(k,0) = 4i(2\pi)^{1/2} N(0,l)(2k)^l \frac{d^{l+1}}{d(k^2)^{l+1}}\left(k^{2l}\cos\frac{2}{ak}\right).$$

Es ist noch der Wert des Normierungsfaktors nachzutragen. Derselbe findet sich in einer früheren Arbeit des Verfassers[1]) berechnet. Für das diskrete Spektrum lautet er

$$N(n,l) = \frac{a^{1/2}}{4\pi}\left(\frac{an}{2}\right)^{l-1}\left(\frac{(n-l-1)!}{(n+1)!}\right)^{1/2}.$$

Im kontinuierlichen Spektrum muß man zunächst das Eigendifferential angeben, auf das normiert werden soll. Nach Sommerfeld[2]) normieren wir pro Spektralintervall $dk_0$. Wir wollen jedoch den Normierungsfaktor nicht für die Impulseigenfunktionen direkt berechnen, sondern auf die Ortseigenfunktionen zurückgehen, da dies bequemer ist. Sei $R(r, k_0)$ deren radialer Anteil, so lautet die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty r^2\,dz\int_\Delta dk_0\,R(r,k_0)\,R(r,k_0') = 1$$

wenn $k_0'$ im Intervall $\Delta$ von $k_0$ liegt, anderenfalls Null. Nach Sommerfeld gilt nun, wenn die Eigenfunktionen für große $r$ die asymptotische Entwicklung

$$R(r,k_0) \to N(k_0,l)\,.\,c(k_0,l)\,\frac{\sin(k_0 r+\alpha)}{r}$$

zulassen, für den Normierungsfaktor der Ausdruck

$$N(k_0,l) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\frac{k_0}{c(k_0,l)}.$$

In der erwähnten früheren Arbeit des Verfassers ist die Berechnung des Normierungsfaktors fehlerhaft. Führt man die Rechnung nach der dort angegebenen Methode richtig durch, so erhält man

$$N(k_0,l) = \frac{k_0^{3/2}\sqrt{2}}{\pi}\left(\frac{a}{2}\right)^{l+1/2}\left(\frac{1-(-1)^l e^{-\frac{\pi}{a k_0}}}{1+(-1)^l e^{-\frac{\pi}{k_0}}}\right)^{1/2}$$
$$\cdot\{(1+a^2k_0^2)(1+4a^2k_0^2)\ldots(1+l^2a^2k_0^2)\}^{-1/2}.$$

[1]) W. Elsasser, ZS. f. Phys. **45**, 522, 1927.
[2]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **11**, 257, 1931.

Es sollen schließlich die Werte der sechs ersten diskreten Eigenfunktionen angeschrieben werden. Sie lauten

$$Q_1^0 = 8\,(2\pi)^{-1/2}\,a^{3/2}\,\frac{1}{(1+a^2k^2)^2},$$

$$Q_2^0 = 32\,(\pi)^{-1/2}\,a^{3/2}\left\{\frac{1}{(1+4a^2k^2)^2} - \frac{2}{(1+4a^2k^2)^3}\right\},$$

$$Q_2^1 = 128\,(3\pi)^{-1/2}\,a^{3/2}\,\frac{ak}{(1+4a^2k^2)^3},$$

$$Q_3^0 = 72\,(6\pi)^{-1/2}\,a^{3/2}\left\{\frac{3}{(1+9a^2k^2)^2} - \frac{16}{(1+9a^2k^2)^3} + \frac{16}{(1+9a^2k^2)^4}\right\},$$

$$Q_3^1 = 864\,(3\pi)^{-1/2}a^{3/2}\left\{\frac{ak}{(1+9a^2k^2)^3} - \frac{2ak}{(1+9a^2k^2)^4}\right\},$$

$$Q_3^2 = 5184\,(15\pi)^{-1/2}a^{3/2}\,\frac{a^2k^2}{(1+9a^2k^2)^4}.$$

Diese Funktionen, noch multipliziert mit $k$, sind (für $a = 1$) in den Figuren graphisch aufgetragen[1]). Man erkennt, daß die Funktionen sich von den

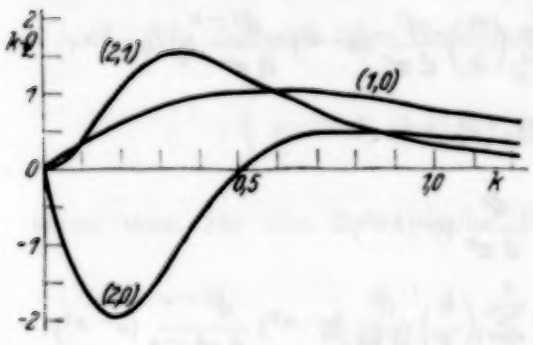



Fig. 1.

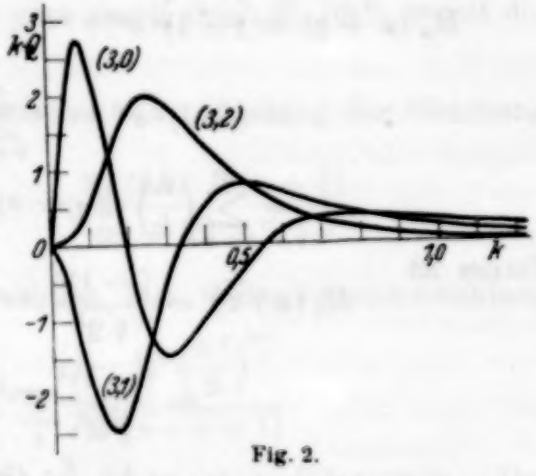



Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Die ersten sechs radialen Impulseigenfunktionen des Wasserstoffs ($n = 1$).

entsprechenden Eigenfunktionen im $x$-Raum ihrem qualitativen Verlauf nach kaum wesentlich unterscheiden. Der charakteristische Unterschied liegt in dem Verhalten der Funktionen für große Werte des Arguments. Im $x$-Raum erhält man bekanntlich exponentiellen Abfall mit wachsendem $r$. Das Verhalten unserer Impulseigenfunktionen für große $k$ erkennt man am einfachsten durch Rückgehen auf den Integralausdruck (8). Dort

[1]) Für die Ausführung der numerischen Rechnungen bin ich Herrn stud. A. Hooge sehr zu Dank verpflichtet.

kann man für große $k$ angenähert $k^2 + z'^2$ durch $k^2$ ersetzen. Man findet so, daß die Eigenfunktionen sich für große $k$ asymptotisch wie $k^{-l-4}$ verhalten. Dies gilt auch im kontinuierlichen Spektrum. Was den Verlauf der kontinuierlichen Eigenfunktionen anbetrifft, so erkennt man aus den Formeln, daß dieselben für $k = k_0$ eine singuläre Stelle besitzen und zwar eine wesentliche Singularität in Gestalt eines Windungspunktes von unendlich hoher Ordnung (funktionentheoretisch gesprochen). Die Funktionen gehen für reelle $k$ von beiden Seiten mit unendlich vielen Oszillationen in diesen Punkt hinein. Die physikalische Bedeutung der Größe $k_0$ ist die der Wellenzahl, welche dem Elektron in unendlicher Entfernung vom Kern zukommt.

*Anhang.*

*1. Herleitung der Integralgleichung für die Hermitefunktionen.* Das $n$-te Hermitesche Polynom ist definiert als

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n}(e^{-x^2}).$$

Man hat nun

$$H_n(x+q) = (-1)^n e^{x^2+2xq+q^2} \frac{d^n}{dx^n}(e^{-x^2-2xq-q^2})$$

$$= (-1)^n e^{x^2+2qx} \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} \frac{d^k}{dx^k}(e^{-x^2}) \frac{d^{n-k}}{dx^{n-k}}(e^{-2xq})$$

$$= \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} (2q)^{n-k} H_k(x).$$

Ferner ist

$$H_k(x\sqrt{2}) = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k}} e^{2x^2} \frac{d^k}{dx^k}(e^{-2x^2})$$

$$= \frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k}} e^{2x^2} \sum_{s=0}^{k} \binom{k}{s} \frac{d^s}{dx^s}(e^{-x^2}) \frac{d^{k-s}}{dx^{k-s}}(e^{-x^2})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2^k}} \sum_{s=0}^{k} \binom{k}{s} H_s(x) H_{k-s}(x).$$

Zusammengefaßt ergibt dies

$$H_n(x+q) = \sum_{k=0}^{n} \sum_{s=0}^{k} \frac{1}{\sqrt{2^k}} \binom{n}{k} \binom{k}{s} (2q)^{n-k} H_s\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right) H_{k-s}\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right). \quad \text{(a)}$$

Jetzt berechnen wir

$$J = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx} e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)\, dx = \frac{e^{-\frac{q^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{x-iq}{\sqrt{2}}\right)^2} H_n(x)\, dx.$$

Setzen wir $x - iq = z$ und führen für $H_n(z + iq)$ den Wert (a) ein, so wird

$$J = \frac{e^{-\frac{q^2}{2}}}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{n} \sum_{s=0}^{k} \frac{1}{\sqrt{2}^k} \binom{n}{k} \binom{k}{s} (2iq)^{n-k} \int e^{-\left(\frac{z}{\sqrt{2}}\right)^2} H_s\left(\frac{z}{\sqrt{2}}\right) H_{k-s}\left(\frac{z}{\sqrt{2}}\right) \frac{dz}{\sqrt{2}}.$$

Die Integration ist hier auf einer Parallelen zu der reellen $z$-Achse zu erstrecken. Da auch auf einer solchen die Exponentialfunktion im Unendlichen verschwindet, kann das Integral, ohne seinen Wert zu ändern, auf die $z$-Achse verschoben werden. Wegen der Orthogonalität der Hermitefunktionen erhält man etwas von Null verschiedenes nur für $s = k - s$, also wenn $k$ geradzahlig und gleich $2s$ ist. Die Doppelsumme reduziert sich auf eine einfache und wegen

$$\int e^{-x^2} [H_n(x)]^2 \, dx = 2^n n! \sqrt{\pi}$$

folgt leicht

$$J = e^{-\frac{q^2}{2}} (i)^n \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{n!}{(n-2s)!\, s!} (-1)^s (2q)^{n-2s}.$$

Dabei ist die Summe bis zu der größten ganzen Zahl zu erstrecken, die kleiner ist als $\frac{1}{2} n$. Diese Summe ist aber genau gleich $H_n(q)$[1]), womit die Formel im Text bewiesen ist.

*2. Ein Integral über Besselfunktionen.* Zur Ableitung der Gleichung

$$\int_0^\infty e^{-zr} J_\nu(kr) r^{\nu+1} \, dr = \frac{2z(2k)^\nu \Gamma(\nu + \frac{3}{2})}{(z^2 + k^2)^{\nu + 3/2} \sqrt{\pi}}$$

setze man für die Besselsche Funktion ihre Potenzreihenentwicklung

$$J_\nu(kr) = \left(\frac{kr}{2}\right)^\nu \sum_s \frac{(-1)^s \left(\frac{kr}{2}\right)^{2s}}{s! \Gamma(\nu + s + 1)}$$

und integriere gliedweise mit Hilfe des Eulerschen $\Gamma$-Integrals. Das Resultat ist

$$\frac{2^{\nu+1}}{\sqrt{\pi}} \frac{k^\nu}{z^{2\nu+2}} \sum_s \frac{(-1)^s \left(\frac{k}{z}\right)^{2s}}{\Gamma(s+1)} \Gamma(\nu + s + \tfrac{1}{2}).$$

Dieselbe Reihe erhält man, wenn man rechter Hand nach Potenzen von $(k/z)$ entwickelt.

*Frankfurt a. M.*, Institut für theoretische Physik der Universität.

[1]) Courant-Hilbert, 2. Aufl., S. 78.

# Präzisionsmessungen am Starkeffekt von Wasserstoff mit großer Dispersion.

Von **L. Kassner** in Breslau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1932.)

**Die Feldstärkemessungen beim Starkeffekt beruhen (mit wenigen Ausnahmen) auf dem theoretischen Wert für Wasserstoff, der experimentell noch nicht einwandfrei nachgeprüft wurde. Daher wurde mit einem 3 m-Konkavgitter unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen der Aufspaltungsfaktor von $H_\beta$ bis $H_\delta$ für die Hauptkomponenten der einzelnen Serienlinien bei Feldstärken zwischen 50000 bis 100000 Volt/cm ermittelt und festgestellt, daß Abweichungen vorliegen, die theoretisch unbegründet und durch fehlerhafte Versuchsbedingungen nicht erklärbar sind. Es ergab sich, daß Aufspaltungsgröße, Komponentenschärfe, Rotverschiebung mit den Abweichungen im Zusammenhang stehen.**

Im Jahre 1914 gelang es Johannes Stark, durch Schaffung einer geeigneten Methode die lange gesuchte Aufspaltung von Spektrallinien im elektrischen Felde zu finden. Er bestimmte zunächst Lage und Intensität der Komponenten sowie die Abhängigkeit des Effektes von der Seriennummer der Linie und von der Feldstärke. Beim Wasserstoff fand er folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Anzahl der Aufspaltungskomponenten wächst mit der Seriennummer der Linie.

2. Die Größe der Aufspaltung ist proportional der ersten Potenz der Feldstärke.

3. Die Abstände der Komponenten von der unverschobenen Linie sind stets ganze Vielfache eines kleinsten Abstandes.

Die Anzahl der Komponenten wurde später wiederholt experimentell bestimmt und theoretisch berechnet, so daß man sie heute als einigermaßen gegeben ansehen kann. Die Proportionalität der Aufspaltung mit der ersten Potenz der Feldstärke gilt bis zu Feldern von etwa 100000 Volt/cm. Erst dann wird ein Effekt merklich, der proportional der zweiten Potenz der Feldstärke ist. Der kleinste Linienabstand aber — der Aufspaltungsfaktor — wurde nur ein einziges Mal gemessen, und zwar von Johannes Stark aus Aufnahmen bei zwei verschiedenen Feldstärken: 76000 Volt/cm und 104000 Volt/cm. Der Faktor ergab sich zu $6{,}8 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm}^{-1}$ [1]). Die Messungen

[1]) Joh. Stark, Handbuch d. Experimentalphysik, Joos u. Angerer, Bd. XXI, S. 439.

sind später nie wiederholt worden[1]). Die Theorie ergibt einen etwas kleineren Wert: $6{,}45 \cdot 10^{-5}$[cm$^{-1}$]. Die Wichtigkeit dieses Aufspaltungsfaktors geht aus folgender Tatsache hervor: Ein großer Teil der Starkeffektmessungen — außer den Starkschen Arbeiten nahezu alle bisherigen Untersuchungen über Anzahl und Intensität der Komponenten — wurden nach der sogenannten Lo Surdo-Methode angestellt. Hier benutzt man als aufspaltendes Feld das Potentialgefälle des anomalen Kathodenfalles. Es tritt hierbei weder ein homogenes Feld auf, noch kann dieses kontinuierlich veränderliche Feld irgendwie absolut gemessen werden. Um doch ein Maß für die Größe des Starkeffektes bei den zu untersuchenden Linien zu haben, berechnet man das Feld aus der Aufspaltung der Wasserstofflinien, der als Zusatzgas dem untersuchten Element beigefügt wird, indem man den theoretischen Aufspaltungsfaktor $a = 6{,}45 \cdot 10^{-5}$[cm$^{-1}$] zugrunde legt. W. Steubing fand nun bei seinen Messungen nach der Lo Surdo-Methode, daß sich verschiedene Werte für die Feldstärke ergaben, je nachdem man zur Berechnung die Aufspaltung der $\pi$-Komponenten oder die der $\sigma$-Komponenten der gleichen Linie benutzte. Zunächst schob er diese Abweichungen auf Fehler der Lo Surdo-Methode und untersuchte ihre Fehlerquellen[2]). Die systematischen Abweichungen aber blieben bestehen auch bei Untersuchungen nach der Starkschen Methode, und schließlich zeigte es sich, daß bei der nun erreichten Konstanz der Versuchsbedingungen die Abweichungen von der Theorie durch Versuchsfehler nicht zu erklären waren. Auf den Spektrogrammen trat außerdem auch bei geringeren Feldstärken, als man es theoretisch erwarten müßte, eine Rotverschiebung des Aufspaltungsbildes auf. Diese Verlagerung des Komponentenschwerpunkts nach längeren Wellen konnte einwandfrei festgestellt werden, da stets mit dem Aufspaltungsbild zugleich die unzerlegte Linie aufgenommen wurde. Diese Rotverschiebung ist nicht etwa durch optische Fehlerquellen bei den Aufnahmen mit einem Prismenspektrographen bedingt; sie ergab sich in einem Gitterspektrographen nach Eagle[3]) als von der gleichen Größenordnung wie bei den Prismenspektrogrammen. Alle Fehler, die durch das Vergleichsspektrum bedingt sein könnten, sind von W. Steubing sorgfältig untersucht worden. Näheres hierüber sowie über die Rotverschiebung bleibt einer späteren Veröffentlichung von W. Steubing vorbehalten[4]).

[1]) Nach Abschluß dieser Arbeit wurde eine Messung des Aufspaltungsfaktors veröffentlicht von K. Sjögren, ZS. f. Phys. **77**, 290, 1932.
[2]) W. Steubing, Ann. d. Phys. (5) **10**, 296, 1931.
[3]) A. Eagle, Astrophys. Journ. **31**, 120, 1910.
[4]) Vgl. Naturwissenschaften **20**, 706, 1932.

Aus all diesen Unstimmigkeiten, die nicht auf Versuchsfehlern beruhen können, ergab sich das Problem der vorliegenden Arbeit: Der Aufspaltungsfaktor der Wasserstofflinien mußte neu bestimmt werden mit verbesserten Versuchsbedingungen; verbessert in doppelter Hinsicht: Die Dispersion mußte größer sein als bei den ursprünglichen Aufnahmen, und die Feldbestimmung mußte genauer werden.

Für die Messung des Aufspaltungsfaktors wurde im wesentlichen die Starksche Untersuchungsmethode benutzt. Sie beruht bekanntlich darauf, daß in einem Kanalstrahlenrohr hinter der Kathode noch ein Zusatzfeld angebracht ist. Die Kanalstrahlen gelangen durch die geerdete Kathode, die siebartig durchlöchert oder geschlitzt ist, zwischen die Feldplatten, und dort erfolgt die Aufspaltung der von ihnen emittierten Linien.

Für die Orientierung von Feld gegen Kanalstrahlrichtung hat man zwei Möglichkeiten: das Feld kann parallel dem Kanalstrahl gerichtet sein — sogenanntes Parallelfeld — oder das Feld kann senkrecht stehen auf der Bewegungsrichtung der Teilchen — Senkrechtfeld.

Stark hat zu seinen ursprünglichen Messungen die Parallelfeldanordnung benutzt und arbeitete größtenteils mit ruhendem Wasserstoff. In der vorliegenden Arbeit wurde aus verschiedenen Gründen die Senkrechtfeldanordnung gewählt, und, um möglichst saubere Versuchsbedingungen zu erhalten, wurde strömender Wasserstoff benutzt. Das Feld wurde ungefähr in gleicher Größe abgebildet auf den Spalt eines Gitterspektrographen: Eaglesche Gitteraufstellung mit 3 m-Konkavgitter.

Die Gleichstromspannung für Röhrenbetrieb und Feld lieferte eine Hochspannungsanlage in Greinacherschaltung.

Der Wasserstoff wurde aus einer Bombe abgefüllt in ein relativ großes Vorratsgefäß, strömte von hier durch ein Nadelventil nach dem Entladungsrohr und wurde abgesaugt durch ein Pumpenaggregat, bestehend aus einer Quecksilber-Dampfstrahl- und einer Quecksilber-Diffusionspumpe. Die Benutzung eines Nadelventils zur Regulierung des Gasdrucks ist bei Arbeiten mit strömendem Wasserstoff unerläßlich, wenn man über lange Belichtungszeiten konstante Entladungsspannung — also konstanten Gasdruck — behalten will. Zwischen Vorratsgefäß und Entladungsrohr sowie zwischen Pumpen und Entladungsrohr waren Ausfriergefäße angebracht, die nötigenfalls mit flüssiger Luft gekühlt werden konnten.

Wie oben erwähnt, wurde zur Aufspaltung der Spektrallinien die Senkrechtfeldanordnung gewählt. Der wesentlichste Grund dafür war, daß W. Steubing in vielen Versuchen festgestellt hatte, daß die Homogenität des Feldes bei der Parallelfeldanordnung schwerer zu erreichen ist oder nur

auf Kosten der Intensität. Eine gewisse Inhomogenität ist schon bedingt durch die Öffnungen in der Kathode, durch welche die Kanalstrahlen in den Feldraum gelangen, worauf auch Johannes Stark selbst[1]) schon hingewiesen hat. Die Feldstärke ist an den Rändern der Öffnung eine andere als in der Mitte derselben. Es wirkt auf das Kanalstrahlenbündel kein homogenes Feld; die Ränder müssen eine andere Aufspaltung zeigen als die inneren Teile des Bündels. Dieser Fehler wird natürlich geringer, wenn man die Durchbohrungen in der Kathode sehr eng macht; dadurch wird aber auch gleichzeitig die Lichtintensität herabgedrückt. Da man bei der Abbildung des Feldes auf den Spalt immer eine gewisse Tiefe des Feldes

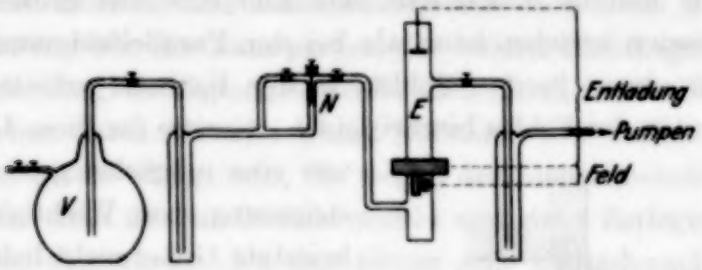



Fig. 1.

erfaßt — und wegen möglichst großer Intensitätsausbeute auch erfassen muß —, erhält man stets eine Summierung aller Aufspaltungen: Die Komponenten müssen notwendig verbreitert erscheinen.

Ein weiterer Nachteil der Parallelfeldanordnung besteht darin, daß hier die Feldrichtung einen weitgehenden Einfluß hat auf die relative Intensität der langwelligen Komponenten eines Aufspaltungsbildes zu den kurzwelligen. Es ist bekannt[2]), daß bei dem hier auftretenden „bewegten Leuchten" bei einem beschleunigenden Feld parallel zur Kanalstrahlenrichtung die gesamte langwellige Hälfte des Aufspaltungsbildes wesentlich intensiver ist als die kurzwellige, und daß diese Intensitätssymmetrie sich bei einem verzögernden Parallelfeld umkehrt zugunsten der kurzwelligen Hälfte des Aufspaltungsbildes. Diese Unsymmetrie, die sich nach Johannes Stark aus einer Orientierung des Atoms in Vorder- und Rückseite im Sinne des elektrischen Feldes erklären läßt, ist niemals beobachtet bei der Senkrechtfeldanordnung. Nach Untersuchungen von Mark und Wierl[3]) spielt bei einer Anordnung Feld senkrecht zum Kanalstrahl — also Feld senkrecht

[1]) Joh. Stark, Handbuch d. Experimentalphysik, Joos u. Angerer, Bd. XXI.

[2]) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**, 1006, 1914.

[3]) H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **53**, 526, 1929; **55**, 156, 1929.

zur Bewegungsrichtung der Teilchen — für die Intensitätsverteilung auf die einzelnen Komponenten nur noch die Beobachtungsrichtung eine Rolle, und gerade bei der hier benutzten Orientierung von Feld, Beobachtungsrichtung und Bewegungsrichtung der Teilchen — alle drei Vektoren stehen senkrecht aufeinander nach Art eines rechtwinkligen Koordinatensystems — ist die mit der Schrödingerschen Theorie übereinstimmende Intensitätsverteilung zu erwarten. Man muß also annehmen, daß diese Anordnung die günstigsten Bedingungen darbietet für Untersuchungen, die eine Übereinstimmung von Theorie und Experiment prüfen sollen.

Als dritter wesentlichster Gesichtspunkt für die Wahl der Senkrechtfeldanordnung kommt hinzu, daß man hier eine viel größere Intensität der Lichtemission erzielen kann als bei der Parallelfeldanordnung. Man darf hier mit einem breiten Schlitz in der Kathode arbeiten, ohne daß die Homogenität des Feldes hierbei leidet. Gerade für diese Untersuchung war eine möglichst große Intensitätssteigerung von Wichtigkeit, da das benutzte Gitter recht lichtschwach ist und bei zu langen Belichtungszeiten das Konstanthalten des Feldes Schwierigkeiten machen könnte.

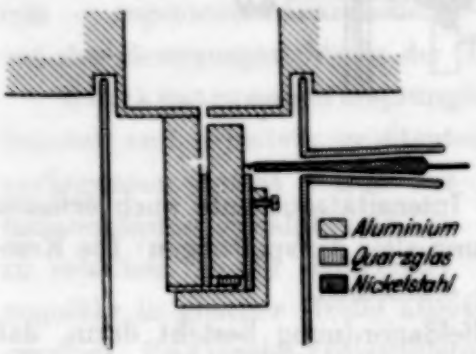


Fig. 2.

Kathode und Feldanordnung hatten folgende Gestalt: Der Abstand der Feldplatten von der geerdeten Kathode wurde konstant gehalten durch Quarzplättchen, die planparallel geschliffen sind. Die Dicke der Plättchen ist an drei verschiedenen Stellen optisch gemessen und beträgt sehr angenähert 1 mm. Die beiden Plättchen, die den Feldabstand bestimmten, unterscheiden sich in ihrer Dicke um weniger als $1‰$.

Eine Durchbiegung der Feldplatten infolge von Erwärmung war dadurch ausgeschlossen, daß sie sehr dick waren im Verhältnis zu ihrer Größe, ferner nicht direkt von Kanalstrahlen getroffen wurden; endlich stand die eine Platte in leitender Verbindung mit der wassergekühlten Kathode, während die andere nur durch 1 mm dicke Quarzplatten — die relativ gute Wärmeleiter sind — von ihr getrennt war. Jedenfalls sind während der ganzen Arbeit, auch bei den langfristigsten Aufnahmen, niemals Abstandsänderungen bei der optischen Kontrolle des Feldabstandes (Mikroskop mit Okularmikrometer) bemerkt worden. Die Genauigkeit der Abstandsbestimmung war mindestens so gut wie die Parallelität der beiden auf der Drehbank gearbeiteten Metallflächen. Tatsächlich ist auch die

Parallelität der Aufspaltungslinien so gut, daß man das Feld wohl als streng homogen bezeichnen kann.

Der Teil des Feldes unmittelbar über den Quarzplättchen wurde auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, und zwar ungefähr in gleicher Größe. Der Spektrograph ist eine Gitteraufstellung nach Eagle[1]), gebaut von Hilger in London, mit einem 3 m-Konkavgitter, das von derselben Firma geliefert ist. Die geritzte Fläche des Gitters ist leider so klein — der Winkel vom Spalt aus gesehen beträgt $1{,}32 \times 1{,}30^0$ —, daß eine Auseinanderlegung und gleichzeitige Abbildung der $\pi$- und $\sigma$-Komponenten durch ein Wollastonprisma nicht möglich ist. Bei einem normalen Wollastonprisma, das ordentlichen und außerordentlichen Strahl um $4^0$ aufspaltet, treffen gleichzeitig nur die Randpartien der beiden Lichtkegel das Gitter. Von dieser Schwierigkeit abgesehen würde auch durch das Zwischenschalten eines Analysators durch Absorption und Reflexion eine weitere Intensitätsminderung im Gitter erfolgt sein, die wegen der Lichtschwäche vermieden werden mußte. Aus diesem Grunde wurde von einer Zerlegung des Aufspaltungsbildes abgesehen. Da das Gitter sehr lichtschwach ist, waren sehr lange Belichtungszeiten notwendig, um auch bei hochempfindlichen Platten das Aufspaltungsbild in genügender Schwärzung zu erhalten. Das Gitter hatte bei Lieferung nach Angabe der Firma in der hier verwendeten 1. Ordnung rechts eine Intensität von 50% für die grüne Hg-Linie $\lambda = 5461$ Å (direktes Bild 0. Ordnung gleich 100% gesetzt). Die 1. Ordnung links hat nur 20% Intensität und die höheren Ordnungen liefern überhaupt nur weniger als 10%. Aus diesem Grunde waren trotz der großen Intensitäten im Entladungsrohr Belichtungszeiten bis zu 12 Stunden notwendig. Abgesehen von seiner Lichtschwäche ist das Gitter von erster Qualität. Bei den Balmerlinien waren Geister überhaupt nicht bemerkbar.

Die Dispersion des Gitters wurde bestimmt mit Hilfe der Eisennormalen des Fe-Bogens. Es wurden in der Umgebung der Wasserstofflinien eine Reihe von Eisenlinien identifiziert und ihre Entfernung auf der Platte ausgemessen. Die Ausmessung erfolgte anfangs auf einer Teilmaschine, späterhin aus Registrierkurven, die mit einem Präzisionsphotometer bei zehnfacher Übersetzung unter Beobachtung aller Fehlerquellen gewonnen waren. Die Dispersion beträgt 5,78 Å/mm.

Die Entladungsröhre wurde durch eine Hochspannungsanlage nach dem Greinacherschen Prinzip betrieben; eine ähnliche fein regulierbare Anlage lieferte die Feldspannung.

---

[1]) l. c.

Den primären Wechselstrom erzeugte ein Maschinenaggregat, bei welchem derselbe Motor eine 50- und eine 500-Periodenmaschine antreibt. Die Maschine stand nicht im Arbeitszimmer, konnte aber von da aus in Betrieb genommen, reguliert und mit Hilfe von Meßinstrumenten ständig überwacht werden, so daß während der Aufnahme nicht nur die Feldspannung konstant gehalten wurde, sondern gleichzeitig ständige Kontrolle vorhanden war über Stromverbrauch und Periodenzahl der Maschine.

Für Röhrenbetrieb und Feldspannung wurden zwei getrennte Stromkreise von gleichem Bau benutzt. Die Hochspannung für den Betrieb des Kanalstrahlenrohres lieferte ein Lufttransformator von der Hochspannungs-Gesellschaft Köln für 50 Perioden-Wechselstrom ($2 \times 20000$ Volt/$2 \times 110$ Volt). Im Stromkreis für die Feldspannung lag ein Öltransformator für 500 Perioden (20000 Volt/sec). Die von diesem Transformator gelieferte Spannung konnte — durch Ändern der Erregerspannung der Maschine von 0 bis 220 Volt — auf jeden beliebigen Wert bis 20000 Volt genau eingestellt werden. Mit Hilfe eines im Erregerkreis der Maschine liegenden Regulierwiderstandes konnte im Betrieb vom Beobachter selbst jede Spannung konstantgehalten und reguliert werden.

Gleichgerichtet wurde der Strom von je zwei Glühventilen und stabilisiert durch Kapazitäten von 0,1 mF (Firma Meirowsky). Die Leistung der Glühventile beträgt 80 bis 100 mA. Die periodischen Schwankungen, die nach der Stabilisierung durch die Kapazitäten bei Stromentnahme noch zurückbleiben — Fluktuation — sind gemessen bei Wechselstrom von 50 Perioden und betragen dort 0,5%. Da zur Feldspannung — bei der es ja vor allem auf Konstanz ankam — nicht 50, sondern 500 Perioden Wechselstrom benutzt wurden und die Fluktuation umgekehrt proportional der Periodenzahl ist, war die tatsächliche maximale Schwankung nur den zehnten Teil so groß.

Außer von den Dimensionen des Feldes und der Dispersion war die Feldbestimmung nur noch abhängig von der Spannungsmessung. Die Feldspannung wurde gemessen mit einem Elektrometer nach Starke, Schröder, Type: AW für 80 kV, dessen Meßfehler weniger als 1% beträgt[1]), so daß man sagen kann: der größte Fehler in der Feldbestimmung

[1]) Leider ergab sich während der Arbeit bei einer Nachprüfung dieses Voltmeters mit anderen Meßinstrumenten, daß ein beträchtlicher Eichfehler vorlag. Das Instrument wurde aus diesem Grunde zur Neueichung an die Firma zurückgesandt und auch nach der Rücklieferung mittels eines an die Werte der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angeschlossenen Meßwandlers auf seine Genauigkeit überprüft. Aus diesem Grunde ist auch die von W. Steubing in den Naturwissenschaften (l. c.) erwähnte Abweichung erheblich zu hoch angegeben.

war die Ungenauigkeit der Ablesung auf der Elektrometerskale: auch dieser Fehler betrug weniger als 1%.

Gemessen wurde die Aufspaltung der Balmerserie an den Linien $H_\beta$, $H_\gamma$ und $H_\delta$ bei Feldstärken von 45000 bis 100000 Volt/cm. Da auch auf diesen Aufnahmen die schon erwähnte ungleiche Rotverschiebung auftrat, konnten die Komponenten — trotz der großen Dispersion des Gitters — bei Feldstärken unter 45000 Volt/cm nicht vollständig getrennt werden. Diese von W. Steubing entdeckte „Rotverschiebung 1. Ordnung" macht sich hier insofern störend bemerkbar, als nämlich bei ein und derselben Linie die $\pi$-Komponenten um einen merklich größeren Betrag nach Rot verschoben werden als die $\sigma$-Komponenten. Bei geringeren Feldstärken — 25000 und 37000 Volt/cm — überlagern sich dabei die einzelnen Komponenten zu zwei breiten Streifen, auf denen die Stellen der Linien nur schwach als Maxima angedeutet sind. Die Ursachen, welche für das Auftreten und die Größe dieser Rotverschiebung verantwortlich gemacht werden müssen, sind zurzeit noch ungeklärt und sind von W. Steubing einer besonderen Untersuchung vorbehalten.

Festgestellt wurde die Rotverschiebung durch Messung der Komponentenabstände von der unzerlegten Linie. Diese unzerlegte Linie stammte nicht aus dem Kanalstrahlenrohr, wie man auf den Registrierkurven (Fig. 3, 4, 5, 6) aus ihrer Schärfe leicht ersehen kann, sondern war erzeugt mit einem eigens dafür gebauten „Vergleichsrohr". Bei Benutzung dieses Vergleichsrohres war es nun sehr wesentlich, daß ohne Änderung an der Apparatur auf dem Spalt die Abbildung des Kanalstrahlenlichtes gegen die Abbildung des Vergleichsrohres vertauscht werden konnte, und gleichzeitig mußte die Gewähr gegeben sein, daß in beiden Fällen vom Spalt ab die geometrisch-optischen Verhältnisse genau die gleichen blieben, daß also beispielsweise nicht etwa der Spalt bzw. das Gitter durch das Vergleichsrohr einseitig beleuchtet war! Das wurde in folgender Weise erreicht: Das Vergleichsrohr war eine mit Wasserstoff von einigen zehntel Millimetern Gasdruck gefüllte Röhre mit scheibenförmigen Elektroden und langer positiver Säule und war seitlich vom Spalt so angebracht, daß direktes Licht nicht zum Spalt gelangen konnte. Das Licht der positiven Säule wurde durch eine schräg vor dem Spalt stehende diffus reflektierende weiße Fläche aufgefangen und mit diesem diffusen Licht der Spalt gleichmäßig beleuchtet. Um nun möglichst viel vom Licht der positiven Säule durch die weiße Fläche aufzufangen, wurde end on beleuchtet. Außerdem war das Rohr, um noch größere Intensität zu gewinnen, in der Mitte knieförmig gebogen und war so montiert, daß die Verlängerungen der beiden

Schenkel sich auf der reflektierenden Fläche trafen. Es ist also im Prinzip ein großes Geisslerrohr, das direkt an die Hochspannung angeschlossen werden kann. Durch die gleichmäßig diffuse Beleuchtung des Spaltes erscheint es ausgeschlossen, daß die Rotverschiebung durch die Erzeugungsart des Vergleichsspektrums beeinflußt sein könnte. Außerdem wurden eingehende Versuche darüber angestellt, wie weit das Spektrum des Vergleichsrohres mit dem des Kanalstrahlenlichtes vergleichbar ist, und zwar so, daß auf dieselbe Stelle der Platte das unzerlegte Kanalstrahlenlicht aus dem Feldraum aufgenommen wurde und darüber das Vergleichsspektrum in der angegebenen Weise: beide Linien deckten sich vollkommen. Besondere Sorgfalt wurde auf Veranlassung von W. Steubing auf die Untersuchung des Dopplereffekts an Kanalstrahlen verwendet (Neigungsaufnahmen des Entladungsrohres), um festzustellen, ob und wie weit ein solcher die Resultate beeinflussen konnte.

Der große Vorteil dieses Vergleichsrohres gegenüber einem gewöhnlichen Geisslerrohr liegt in seiner starken Lichtintensität. So konnten die Linien $H_\beta$, $H_\gamma$ und $H_\delta$ bei diffuser Beleuchtung in 10 Minuten in genügender Schwärzung erhalten werden, während bei einem gewöhnlichen Geisslerrohr eine Belichtungszeit von 1 Stunde nötig war, um nur annähernd die gleiche Intensität zu erzielen. Vor dem unzerlegten Kanalstrahlenspektrum hat das hier benutzte Vergleichsspektrum außer größerer Intensität vor allem den Vorteil, daß seine Linien scharf sind, während erfahrungsgemäß die Balmerlinien im Kanalstrahlenleuchten stets eine gewisse diffuse Breite zeigen. Ebenso wie die unzerlegte Linie zeigen auch die Aufspaltungskomponenten diese Verbreiterung. Das ist unter Umständen sehr günstig, denn man kann auf diese Weise fremde Linien, die im Gebiete des Aufspaltungsbildes liegen, von den Komponenten unterscheiden. Die Verbreiterung der Komponenten gegenüber der Vergleichslinie kann man sehr schön an $H_\gamma$ beobachten. Bei dieser Linie tritt im Aufspaltungsbild eine $\sigma$-Komponente am Ort der unzerlegten Linie auf, während weder $H_\beta$ noch $H_\delta$ eine solche Nullkomponente besitzen. Diese unverschobene Komponente überlagert sich nun der Vergleichslinie und läßt diese bei $H_\gamma$ verbreitert erscheinen, während $H_\beta$ und $H_\delta$ absolut scharfe Vergleichslinien zeigen. Die Verbreiterung ist stets größer nach der Seite langer Wellen: an dieser Aufspaltungskomponente „am Ort der unzerlegten Linie" ist die Rotverschiebung 1. Ordnung deutlich sichtbar. Diese Verhältnisse treten deutlich hervor an den beiden Linien $H_\beta$ und $H_\gamma$ bei einer Feldstärke von 88000 Volt/cm, wie die beigegebenen Registrierkurven (Fig. 5 und 6) zeigen. Erschöpfend soll dieser Fragenkomplex in der vorliegenden Arbeit nicht

behandelt werden. Es sei nur bemerkt, daß diese „Rotverschiebung 1. Ordnung" nicht eine einfache Abhängigkeit von der Feldstärke zeigt und für die einzelnen Komponenten einer Linie verschiedene Beträge erreicht.

Die Berechnung und Ausmessung des Aufspaltungsfaktors selbst mußte möglichst unabhängig von der Rotverschiebung erfolgen. Um das zu erreichen, wurde nicht der Abstand einer Komponente von der Mittellinie bestimmt, sondern stets der Abstand zwischen zwei Linien mit gleicher Komponentennummer gemessen und die Hälfte als Aufspaltung $\Delta\nu$ dieser Komponenten bezeichnet. Um nun einen Anhalt zu geben, mit welcher Genauigkeit man diesen Abstand bestimmen kann, muß noch etwas näher auf die Registrierkurven eingegangen werden (Fig. 3 bis 6).

Die Registrierung wurde ausgeführt mit einem Photometer, das nach den Angaben von W. Steubing gebaut ist. Der Schlitten für die Platte wird bewegt mit einer Präzisionsschraube von 0,5 mm Ganghöhe. Auf die Platte wird der Glühfaden einer Einfadenlampe (Autolampe für 6 Volt) scharf abgebildet. Das Licht gelangt durch das Meßmikroskop auf eine Mollsche Thermosäule[1]) bzw. Bergmannsche Selensperrschicht-Photozelle[2]) — beide können gegeneinander ausgewechselt werden —, und der Thermo- bzw. Photostrom wird gemessen durch ein Spiegelgalvanometer von sehr kurzer Schwingungsdauer. Die Thermosäule befindet sich an der Stelle des Okulars in einem Mikroskop, das einen meßbar einzustellenden Okularspalt besitzt, und auf diese Weise kann man auf den Brennpunkt der wirksamen Strahlen (Ultrarot bei der Thermosäule, sichtbares Licht bei der Photozelle) scharf einstellen. Die Spindel, welche die Platte vorwärts bewegt, ist mit der Photometertrommel durch eine Stahldrahtübertragung verbunden. Auf dieser Photometertrommel, die in einem abgeschlossenen Holzkasten ruht und durch einen horizontalen Schlitz ihr Licht erhält, entsteht die Kurve in folgender Weise: Der Galvanometerspiegel wird durch die Einfadenlampe beleuchtet und der Faden auf den genannten Schlitz abgebildet. Zwischen Schlitz und Trommel befindet sich eine Zylinderlinse von 19,5 cm Länge und 4 cm Brennweite, die den Lichtstrich des Galvanometers in einen Punkt konzentriert; dieser Punkt wandert mit den Ausschlägen des Galvanometers auf dem photographischen Papier und beschreibt die Kurve. Die Vergrößerung ist 1 : 10. Da jede photographische Schicht beim Trocknen etwas schrumpft, kann man zunächst

[1]) W. J. H. Moll u. H. C. Burger, ZS. f. Phys. **34**, 109, 1925.
[2]) L. Bergmann, Phys. ZS. **32**, 286, 1931; **33**, 513, 1932.

nicht für Innehaltung der genauen Vergrößerung garantieren. Um ein sicheres Maß für die Vergrößerung festlegen zu können, ist mit der Spindel, welche die zu registrierende Platte bewegt, ein Kontakt verbunden, der automatisch geschlossen wird, wenn die Platte um 0,5 mm vorwärts bewegt ist. (Das entspricht also einer Umdrehung der Schraube.) Dabei leuchtet ein Lämpchen auf, dessen Licht durch die Zylinderlinse in Form eines zur Kurve senkrechten feinen Striches die Photometertrommel trifft und als solcher auf dem Papier erscheint. Aus der Entfernung dieser Vergleichsmarken kann nach dem Trocknen des Papieres die genaue Vergrößerung

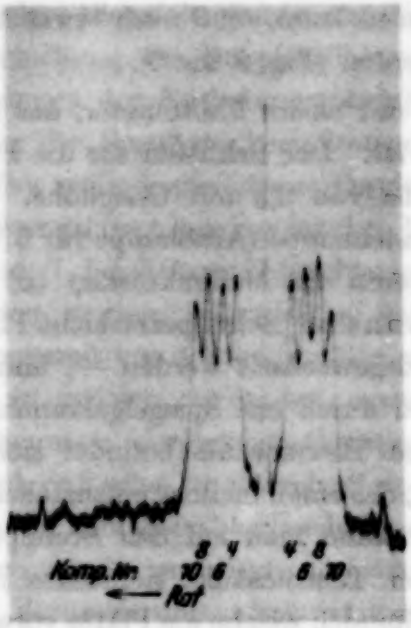



Fig. 3.

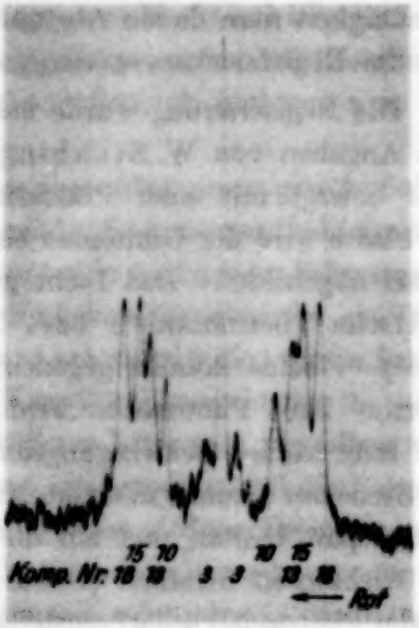



Fig. 4.

für die betreffende Kurve berechnet werden. Die Vergrößerungen der zum Ausmessen benutzten Kurven schwankten zwischen 1 : 9,88 und 1 : 9,98, obwohl stets das gleiche Papier benutzt wurde. Ein Teil der Platten wurde außerdem zur Kontrolle mit einem Zeissschen Registrierphotometer registriert und ausgemessen, und es ergab sich eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte.

Die Abstände auf den Kurven selbst wurden mit einer genauen Millimeterteilung bestimmt, und man erreichte dabei eine Genauigkeit von etwa 0,1 bis 0,2 mm auf dem Papier, das entspricht auf der Platte 0,01 bis 0,02 mm. Auf diese Weise wird sogar bei den einander am nächsten liegenden und zur Messung verwendeten Komponenten (etwa 1 mm Ab-

stand) mindestens eine Genauigkeit von 0,5% erreicht. Eine größere Genauigkeit war auch bei Ausmessung der Abstände mit der Teilmaschine

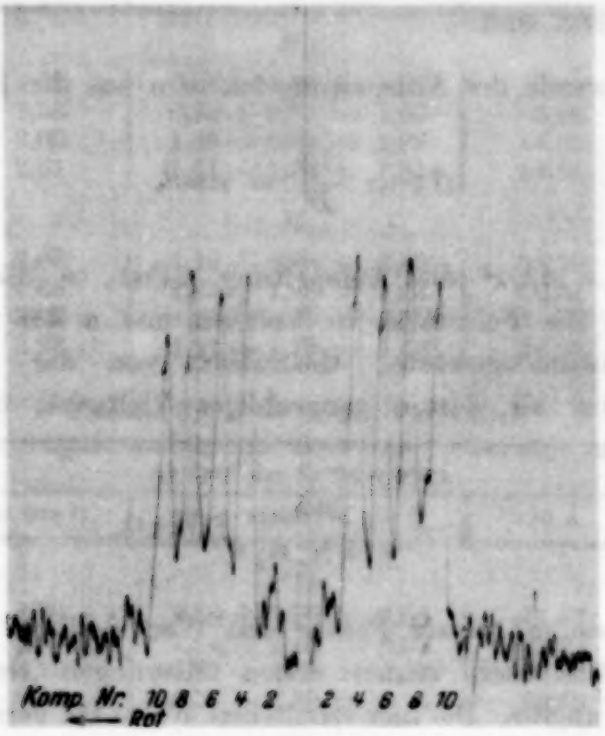



Fig. 5.

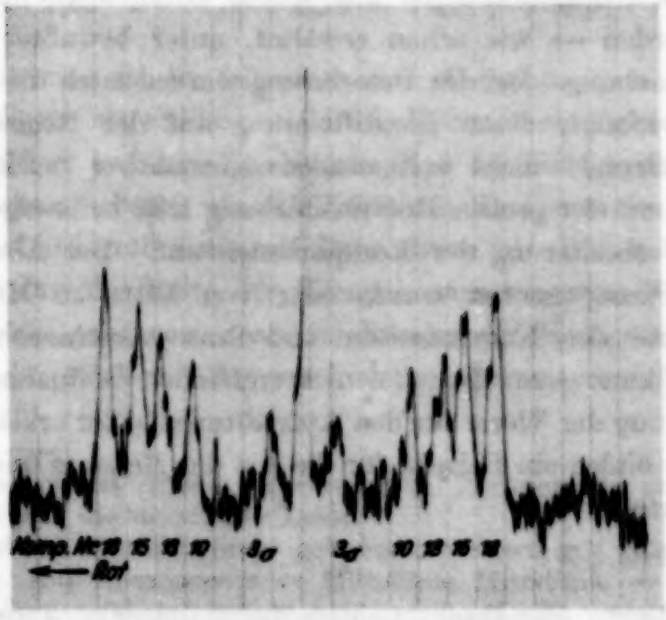



Fig. 6.

nicht zu erreichen, weil hier die starke Vergrößerung einerseits und die subjektiven Fehler des Auges anderseits die Einstellung auf das Maximum der geschwärzten Linie sehr erschwert, besonders da die Komponenten teilweise verbreitert sind.

Berechnet wurde der Aufspaltungsfaktor $a$ aus der Formel

$$\Delta \nu = \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2} = a n F.$$

Dabei ist $\Delta \nu = \Delta \lambda / \lambda^2$ die Aufspaltung selbst, $n$ die Nummer der Komponente, $F$ die Feldstärke in Volt/cm und $a$ der nur aus Atomkonstanten zusammengesetzte, theoretisch von der Feldstärke unabhängige Faktor, als dessen ganzzahliges Vielfaches die Aufspaltung dargestellt wird:

$$a = \frac{3h}{c \cdot 8\pi^2 m_0 e} [\mathrm{cm}^{-1}].$$

Nach der Theorie soll dieser Faktor den Wert $6{,}45 \cdot 10^{-5}$ [$\mathrm{cm}^{-1}$] haben, während Stark[1]) nach seinen ersten Messungen einen Wert von $6{,}8 \cdot 10^{-5}$ [$\mathrm{cm}^{-1}$] angibt. Die hier erhaltenen Werte bei verschiedenen Feldstärken zwischen 45000 und 100000 Volt/cm sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Der Aufspaltungsfaktor ist aus jedem Komponentenpaar gesondert berechnet worden — wie schon erwähnt, unter bewußter Ausschaltung der Rotverschiebung. Bei der Berechnung wurden auch die Komponenten nicht berücksichtigt, deren Identifizierung auf der Registrierkurve aus irgendeinem Grunde nicht vollkommen einwandfrei erschien. Im Zusammenhang mit der großen Rotverschiebung tritt bei einigen Aufnahmen eine starke Verbreiterung der Komponenten auf. Der Abstand der entsprechenden Komponenten wurde hier von Mitte zu Mitte gemessen. Aus der Breite der Komponenten und ihrer verschieden großen Rotverschiebung kann man bei diesen betreffenden Aufnahmen die etwas größere Streuung der Werte für den Aufspaltungsfaktor erklären. Folgende zwei Tabellen bilden ein Beispiel für die Art der Messung und die Streuung der Einzelwerte.

[1]) Joh. Stark, Handbuch d. Experimentalphysik, Joos u. Angerer, Bd. XXI, S. 439.

Tabelle 1. $F = 48000$ Volt/cm.

| Komponente Nr. | Abstand der Komponenten in mm [1] | rot + violett in mm [2] | in Å | Aufspaltungsfaktor |
|---|---|---|---|---|
| | | $H_\beta$ | | |
| 4 σ | 1,02 | 0,56 + 0,46 = 1,02 | 5,91 | 6,51 |
| 6 σ | 1,53 | 0,82 + 0,71 = 1,53 | 8,86 | 6,50 |
| 8 π | 2,00 | 1,06 + 0,93 = 1,99 | 11,56 | 6,37 |
| 10 π | 2,51 | 1,31 + 1,20 = 2,51 | 14,54 | 6,41 |
| | | $H_\gamma$ | | |
| 10 σ | 2,03 | 1,10 + 0,93 = 2,03 | 11,73 | 6,48 |
| 13 σ | 2,68 | 1,43 + 1,25 = 2,68 | 15,51 | 6,59 |
| 15 π | 3,02 | 1,59 + 1,43 = 3,02 | 17,43 | 6,42 |
| 18 π | 3,93 | 1,91 + 1,73 = 3,63 | 21,03 | 6,46 |

Tabelle 2. $F = 98000$ Volt/cm.

| Komponente Nr. | Abstand der Komponenten in mm [1] | rot + violett in mm [2] | in Å | Aufspaltungsfaktor |
|---|---|---|---|---|
| | | $H_\beta$ | | |
| 4 σ | 2,04 | 1,14 + 0,90 = 2,04 | 11,77 | 6,36 |
| 6 σ | 3,07 | 1,64 + 1,43 = 3,07 | 17,77 | 6,40 |
| 8 π | 4,13 | 2,21 + 1,92 = 4,13 | 23,89 | 6,45 |
| 10 π | 5,13 | 2,75 + 2,39 = 5,14 | 29,66 | 6,42 |
| | | $H_\gamma$ | | |
| 10 σ | 4,18 | 2,21 + 1,96 = 4,17 | 24,13 | 6,53 |
| 13 σ | 5,39 | 2,93 + 2,47 = 5,40 | 31,17 | 6,49 |
| 15 π | 6,19 | 3,30 + 2,89 = 6,19 | 35,76 | 6,45 |
| 18 π | 7,42 | 4,06 + 3,36 = 7,42 | 42,91 | 6,45 |

Zur Erläuterung ist im folgenden eine Aufnahme von $H_\beta$ bei 95000 und 98000 Volt/cm abgebildet. Beide Aufnahmen sind gleichmäßig etwa fünffach vergrößert und lassen erkennen, daß bei fast gleicher Feldstärke die Rotverschiebung ebenso wie die Breite der Komponenten auf der einen Aufnahme erheblich größer wie auf der anderen ist. Daß nicht etwa Feldschwankungen für die Breite der Komponenten verantwortlich sind, läßt das Bild ebenfalls erkennen, denn die Ränder der Komponenten sind bei dem Bild mit der stärkeren Rotverschiebung ebenso gut definiert wie bei dem anderen.

[1]) Der Abstand ist direkt gemessen von Komponente zu Komponente ohne Rücksicht auf die unzerlegte Linie.

[2]) Der Abstand ist nicht direkt gemessen, sondern mit Rücksicht auf die unzerlegte Linie: rote Komponente ↔ Mittellinie, Mittellinie ↔ violette Komponente. Die Summe dieser beiden Abstände muß also gleich dem direkten Abstand sein.

In der folgenden Tabelle für den Aufspaltungsfaktor sind die Mittelwerte gebildet einmal innerhalb jedes Aufspaltungsbildes, also der Aufspaltungsfaktor ermittelt für die einzelnen Komponenten des Aufspaltungsbildes und damit für die aufgespaltene Linie ($H_\beta$, $H_\gamma$). Ferner ist der Mittelwert angegeben für jede Linie aus den Aufnahmen bei variierter Feldstärke (zwischen 50 und 100000 Volt/cm). Wenn auch bei Art dieser Messung die eigentliche Rotverschiebung als Funktion der Feldstärke herausfällt, so bleibt natürlich infolge der erwähnten ungleichen Rotverschiebung der einzelnen Komponenten eine Abweichung bestehen, die weit größer ist, als sie den direkten Versuchsbedingungen (Feldschwankungen, Meßfehler) entsprechen würde. Man sieht im folgenden, daß die Werte für den Aufspaltungsfaktor um den theoretischen Wert herum streuen. Die Werte wichen maximal um $\pm$ 2,17% vom theoretischen Wert ab, während nach den Versuchsbedingungen eine Genauigkeit von 1% zu erwarten wäre. Werte, die aus irgendwelchen Gründen unsicher erschienen, sind in die

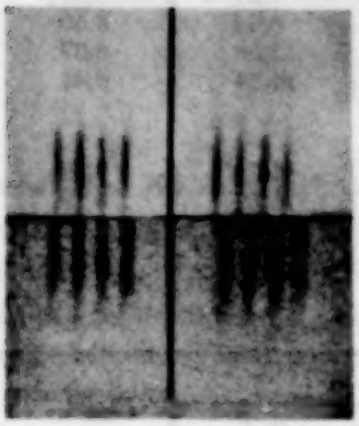


Fig. 7.

Tabelle 3.

| | 4 $\sigma$ | 6 $\sigma$ | 8 $\pi$ | 10 $\pi$ | Mittelwert | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $H_\beta$ | | | |
| 45 000 | 6,35 | 6,42 | 6,42 | 6,31 | 6,38 | |
| 48 000 | 6,46 | 6,41 | 6,40 | 6,34 | 6,41 | |
| 58 000 | — | 6,46 | 6,51 | 6,42 | 6,46 | |
| 68 700 | 6,44 | 6,42 | 6,55 | 6,54 | 6,49 | 6,44 |
| 80 000 | 6,47 | 6,46 | 6,39 | 6,51 | 6,46 | |
| 89 000 | 6,36 | 6,40 | 6,42 | 6,42 | 6,40 | |
| 98 000 | 6,36 | 6,40 | 6,45 | 6,42 | 6,41 | |

| | 3 $\sigma$ | 10 $\sigma$ | 13 $\sigma$ | 15 $\pi$ | 18 $\pi$ | Mittelwert | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $H_\gamma$ | | | | |
| 45 000 | 6,41 | 6,46 | 6,39 | 6,41 | 6,35 | 6,40 | |
| 48 000 | — | 6,48 | 6,59 | 6,42 | 6,46 | 6,49 | |
| 58 000 | — | 6,56 | 6,52 | 6,48 | 6,48 | 6,51 | |
| 68 700 | 6,34 | 6,45 | 6,53 | 6,49 | 6,48 | 6,46 | 6,45 |
| 80 000 | — | 6,42 | 6,50 | 6,45 | 6,40 | 6,44 | |
| 89 000 | 6,40 | 6,47 | 6,33 | 6,39 | 6,41 | 6,40 | |
| 98 000 | — | 6,53 | 6,49 | 6,45 | 6,45 | 6,48 | |

Tabelle gar nicht aufgenommen. So fehlen hier z. B. alle Messungen aus Aufspaltungsbildern von $H_\delta$, da bei dieser Linie die Identifizierung wegen geringer Schwärzung der Komponenten und häufiger Überlagerung von Linien des Viellinienspektrums über das Aufspaltungsbild schwierig war und zu unsicher erschien.

Im ganzen wurden 15 verschiedene Aufnahmen von $H_\beta$ und $H_\gamma$ ausgewertet.

An Platten wurde „Ilford golden Iso-Zenith" verwendet wegen ihrer besonders hohen Empfindlichkeit gerade in der Gegend um $H_\beta$, $\lambda = 4861{,}71$ Å, ein Gebiet, in dem häufig sonst hoch blau empfindliche Platten einen Intensitätsabfall zeigen. Das relativ grobe Korn der Ilfordplatten wurde in Kauf genommen, störte auch nur unwesentlich wegen der großen Dispersion des Gitters.

Die Entwicklung der Platten erfolgte bei allen Aufnahmen gleichmäßig mit Rodinal 1 : 10 (aqua dest.) in 4 Minuten. Es wurde auch auf gleichmäßige Temperatur des Entwicklers (etwa 18° C) geachtet.

In die Berechnung des Aufspaltungsfaktors gehen folgende Fehler ein:

Fehler bei Bestimmung der Dispersion,
Fehler bei Bestimmung der wirksamen Feldstärke,
Fehler bei Bestimmung des Komponentenabstandes.

Feldschwankungen kommen als Fehlerquelle von vornherein kaum in Frage, da während der ganzen Zeit der Aufnahme jede kleine Änderung der Feldspannung durch Ändern der Erregerspannung der Wechselstrommaschine sofort ausgeglichen wurde. Man sieht deutlich, daß alle Komponenten — auch bei großer Breite — scharfe Ränder zeigen, was bei Verbreiterung durch Feldschwankungen unmöglich wäre (siehe Fig. 7).

Die Genauigkeit der einzelnen Messungen soll hier noch einmal zusammengestellt werden. Der maximale Fehler beträgt:

| | | |
|---|---|---|
| Bei Bestimmung der Dispersion | | $\pm$ 0,17 % |
| Bestimmung des Feldabstandes | etwa | $\pm$ 0,1 % |
| Eichung des Elektrometers | weniger als | 1 % |
| Ablesung der Elektrometerskale | weniger als | 1 % |
| Bestimmung der Registriervergrößerung | | $\pm$ 0,05 % |
| Bestimmung des Komponentenabstandes | | $\pm$ 0,5 bis 0,1 % |

Es ergibt sich also für den Wert des Aufspaltungsfaktors ein Fehler, der — besonders für weit auseinanderliegende Komponenten sicher kleiner als 1 % ist. Die gefundene Streuung muß also ohne Zweifel zusammenhängen mit der verschiedenartigen Rotverschiebung und der Verbreiterung der Komponenten. Vergleicht man die gemessenen Werte mit dem theore-

tischen Wert, so sieht man, daß in der Mehrzahl der Fälle die Abweichung zu kleine Werte liefert. Besonders bei Feldstärken unter 70000 Volt/cm scheinen die experimentell gefundenen Werte vorwiegend unterhalb des theoretischen Wertes zu liegen (siehe Tabelle 3). Läßt man bei dem experimentellen Wert eine Schwankung um 0,01 = 0,16% zu, so ergeben sich von den 58 Werten der Tabelle 3

| | | |
|---|---|---|
| zu hoch . . . . . | 18 Werte | = etwa 30% |
| richtig ($\pm$ 0,01) . . | 12 Werte | = etwa 20% |
| zu niedrig . . . . . | 28 Werte | = etwa 50% |

Der aus allen diesen Werten gewonnene Mittelwert: $a = 6{,}44$ [cm$^{-1}$] stimmt aber innerhalb der oben zugelassenen Fehlergrenze mit dem theoretischen Wert $a = 6{,}45$ [cm$^{-1}$] gut überein. Die gefundenen Abweichungen, besonders bei niedrigen Feldstärken, hängen ebenso wie die verschiedenartige Komponentenbreite mit den noch ungeklärten Erscheinungen der Rotverschiebung 1. Ordnung zusammen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, ebenso der Helmholtzgesellschaft schulde ich für ihre Unterstützung meinen Dank. Herr Prof. Dr. W. Steubing hat das Thema der vorliegenden Arbeit gestellt. Ihm sei für Anregung und Förderung meiner Arbeit auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

*Breslau*, Physikalisches Institut der Universität, Abteilung für angewandte Physik.

# Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen.

Von **F. Bloch** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Dezember 1932.)

Das Bremsvermögen komplizierterer Atome wird nach der Methode von Thomas-Fermi berechnet. Es ergibt sich ein einfacher Gang mit der Ordnungszahl, der in gutem Einklang mit der Erfahrung steht.

*§ 1. Einleitung.* Das Problem, die Bremsung rasch bewegter elektrischer Teilchen bei ihrem Durchgang durch Materie zu berechnen, kann im Prinzip als gelöst bezeichnet werden[1]). Man erhält für die pro Zentimeter Wegstrecke an die Atome übertragene Energie (l. c.)

$$\frac{\Delta T}{\Delta z} = N \cdot \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} \sum_n f_n \left\{ \lg \frac{(2)\, m_0 v^2}{\hbar \omega_n} - \frac{1}{2} \lg\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) - \frac{v^2}{2c^2} + \psi(1) - R\left[\psi\left(1 + i\frac{eE}{\hbar v}\right)\right] \right\}^2). \quad (1)$$

Dabei sind $E$ und $v$ die Ladung bzw. Geschwindigkeit des Teilchens, $e$ und $m_0$ die Ladung bzw. Ruhmasse des Elektrons, $2\pi\hbar$ das Wirkungsquantum, $N$ die Zahl der bremsenden Atome pro Volumeneinheit. Die $\sum_n$ erstreckt sich über sämtliche angeregte Zustände des Atoms. Als einzige unbekannte Größen gehen in (1) die Oszillatorstärken $f_n$ und Kreisfrequenzen $\omega_n$ ein, die den Übergängen des Atoms vom Grundzustand in die verschiedenen angeregten Zustände entsprechen.

Außer im Fall des Wasserstoffatoms, der von Bethe (l. c.) behandelt wurde, ist die strenge Berechnung der $f_n$ und $\omega_n$ nicht möglich, und um dennoch zu einer quantitativen Aussage über die Bremsung zu gelangen, muß man gewisse Näherungsannahmen einführen. Von Bethe (l. c.) wurde angenommen, daß sich das Bremsvermögen des Atoms durch dasjenige einzelner unabhängiger Elektronen berechnen lasse, die sich in geeigneten, durch die Abschirmung der übrigen Elektronen bestimmten Potential-

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930; Chr. Møller, ebenda **14**, 531, 1932; F. Bloch, ebenda **5**, 285, 1933. Im folgenden als (I) bezeichnet.

[2]) $\psi(x)$ ist die logarithmische Derivierte der $\gamma$-Funktion. $R$ bedeutet „Realteil von". Die Klammer um den Faktor 2 im Logarithmus bedeutet, daß er im Falle der Bremsung von Elektronen durch einen von der Schichtdicke abhängigen „straggling"-Faktor zu ersetzen ist.

feldern bewegen; das Potentialfeld, das auf ein bestimmtes Elektron wirkt, wird angenähert beschrieben durch ein Coulombfeld mit abgeschirmter Kernladungszahl, wobei die Abschirmung aus den Quantenzahlen des betreffenden Elektrons im Grundzustand des Atoms bestimmt wird. Diese Rechnungsweise ist nun deshalb bedenklich, weil auf ein Elektron keineswegs immer dasselbe Feld wirkt, sondern für die verschiedenen Anregungszustände des Elektrons mit *verschiedenen* Abschirmungszahlen zu rechnen wäre[1]). Dadurch wird aber die von Bethe unter den obigen Annahmen gegebene Berechnung der Oszillatorstärken eigentlich illusorisch. Tatsächlich zeigt auch der Vergleich mit der Erfahrung systematisch mit der Ordnungszahl anwachsende prozentuale Fehler, die bei Au bis 97% betragen.

Eine mehr befriedigende, weil konsequentere Annäherung erschien es uns, das Atom von Anfang an durch ein vereinfachtes Modell zu ersetzen und dessen Bremsvermögen dann in Strenge zu berechnen. Nun ist von Thomas[2]) und Fermi[3]) gezeigt worden, daß sich, sobald die Ordnungszahl des Atoms nicht allzu klein ist, das Verhalten seiner Elektronen im Mittel mit guter Annäherung beschreiben läßt durch das eines vollkommen entarteten Fermigases, das an jeder Stelle unter dem Einfluß des von der Ladungsdichte der Elektronen sowohl wie vom Kern herrührenden Potentials steht. Während bisher diese Beschreibung des Atoms als Gaskugel nur auf *statische* Fälle angewendet wurde, müssen wir uns für das Problem der Bremsung wesentlich für das *dynamische* Verhalten der Elektronen interessieren, und es scheint uns nichts im Wege zu stehen, dieses in derselben Näherung wie im statischen Fall durch das dynamische Verhalten der Gaskugel, d. h. durch ihre Schwingungen unter dem Einfluß äußerer Kräfte zu beschreiben. Man wird so auf das wohlbekannte hydrodynamische Problem geführt, die Bewegung und Dichteveränderung eines Gases zu untersuchen, für das ein bestimmter Zusammenhang zwischen Druck und Dichte besteht; in unserem Falle haben wir diese Dichteabhängigkeit des Druckes natürlich aus der Zustandsgleichung eines entarteten Fermigases zu entnehmen.

---

[1]) Zusatz bei der Korrektur. Herr Bethe hat mir inzwischen freundlichst mitgeteilt, daß die Berücksichtigung dieses Umstandes bereits eine wesentliche Verbesserung der von ihm erhaltenen Resultate zur Folge hat. Die dann noch übrigbleibende Diskrepanz (bei Au etwa 40%) scheint darauf zu beruhen, daß die Rechnung mit unabhängigen Elektronen nicht gestattet ist, sondern die gleichzeitige Anregung mehrerer Elektronen berücksichtigt werden muß.

[2]) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 524, 1927.

[3]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928; ferner H. Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, S. 95. Leipzig, Hirzel, 1928.

*§ 2. Bremsvermögen einer Thomas-Fermischen Gaskugel.* Wie wir in I gezeigt haben, läßt sich wie in der klassischen Theorie von Bohr[1]) für hinreichend große Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens je nach dem Abstand $b$ seiner Bahn vom Atomkern die Berechnung der Bremsung in zwei ihrer Behandlung nach vollständig verschiedene Probleme teilen. Unter Einführung eines passend gewählten Stoßabstands $b_1$ vom Kern läßt es sich erreichen, daß für $b > b_1$ das vom Teilchen herrührende Feld an der Stelle des Atoms praktisch homogen und so klein ist, daß man es hier mit einem reinen Dispersionsproblem zu tun hat, und daß gleichzeitig für $b < b_1$ das Bremsvermögen des Atoms so berechnet werden kann, als ob seine Elektronen während der „Stoßzeit" $\tau = b/v$ sich kräftefrei bewegen würden.

Für $b < b_1$ läßt sich das Bremsvermögen streng berechnen. Man erhält hier durch Mittelung über $b$ von 0 bis $b_1$ pro Elektron nach I:

$$\frac{\Delta T_b}{\Delta z} = N \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} \left\{ \lg \frac{(2) m_0 v b_1}{k \hbar} - \frac{v^2}{2c^2} + \psi(1) - R\left[\psi\left(1 + i\frac{eE}{\hbar v}\right)\right] \right\}$$

mit

$$k = 2 \cdot e^{-\gamma} = 1{,}123.$$

Also für ein Atom der Ordnungszahl $Z$ mit $Z$ Elektronen:

$$\frac{\Delta T_b}{\Delta z} = N \cdot \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} Z \cdot \left\{ \lg \frac{2 m_0 v b_1}{k \hbar} - \frac{v^2}{2c^2} + \psi(1) - R\left[\psi\left(1 + i\frac{eE}{\hbar v}\right)\right] \right\}. \quad (2)$$

Die Einzelheiten im Atombau, in (1) beschrieben durch die Oszillatorstärken $f_n$ und Kreisfrequenzen $\omega_n$, machen sich nur im „Dispersionsteil", d. h. für $b > b_1$ bemerkbar, und wir müssen nach dem in § 1 Gesagten das Verhalten der Thomas-Fermischen Gaskugel für diesen Fall betrachten.

Die Anwesenheit des Teilchens bedingt, daß neben dem „inneren Potential" $\frac{m_0}{e} U$, bedingt durch die Ladungsdichte $\frac{e}{m_0} \varrho$ der Elektronen und den Kern, an jeder Stelle im Atom noch ein „äußeres Potential" $\frac{m_0}{e} V$ wirkt, welches explizite von der Zeit abhängt[2]). Da wir die (für die Bremsung allein in Frage kommende) elektrische Feldstärke $\frac{1}{e} \mathfrak{F}$ des Teilchens inner-

[1]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913; **30**, 581, 1915.

[2]) Wir bezeichnen im folgenden mit $\varrho$ die Massendichte; ferner sind in unserer Bezeichnungsweise $U$ und $V$ potentielle Energien pro Masseneinheit, also $\frac{m_0}{e} U$ und $\frac{m_0}{e} V$ Potentiale.

halb des Atoms praktisch homogen betrachten dürfen, können wir wegen $\mathfrak{F} = -m_0 \operatorname{grad} V$ setzen:

$$V = -\frac{1}{m_0}(\mathfrak{r}, \mathfrak{F}), \tag{2a}$$

wo $\mathfrak{r}$ der Ortsvektor der betreffenden Stelle im Atom ist.

Unser Gas wird beschrieben durch das raumzeitliche Verhalten seiner Dichte $\varrho(\mathfrak{r}, t)$ und des Vektorfeldes der Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{u}(\mathfrak{r}, t)$.

Sei ferner

$$p = p(\varrho) \tag{3}$$

der Druck als Funktion der Dichte.

Da zur Zeit $t = 0$, d. h. solange das Teilchen weit entfernt ist, das Atom im Grundzustand sein soll, also in unserem Modell in der Gaskugel keine Strömungen vorhanden sind, und da sich ferner die auf das Gas wirkenden Kräfte aus einem Kräftepotential $U + V$ herleiten lassen, läßt sich nach einem bekannten Satz der Hydrodynamik zu jeder Zeit der Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{u}$ aus einem Geschwindigkeitspotential $\varphi$ herleiten, d. h. es gilt

$$\mathfrak{u} = -\operatorname{grad} \varphi.$$

Die Bewegungsgleichung des Gases lautet dann[1]):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{1}{2}\operatorname{grad}^2 \varphi + \int \frac{\mathrm{d}p}{\varrho} + U + V. \tag{4}$$

In der Tat liefert die Bildung des Gradienten auf beiden Seiten der Gleichung (4) unmittelbar die bekannten Eulerschen Bewegungsgleichungen des Gases. Ferner hat die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \operatorname{div}(\varrho \operatorname{grad} \varphi) \tag{5}$$

zu gelten. Das innere Potential $\frac{m_0}{e} V$ bestimmt sich aus der Ladungsdichte $\frac{e}{m_0}\varrho$ mittels der Gleichung

$$\frac{m_0}{e} \Delta U = -4\pi \frac{e}{m_0} \varrho, \tag{6}$$

wobei zu verlangen ist, daß für kleine Abstände $r$ vom Kern sich $\frac{m_0}{e} U$ verhält wie $-\frac{Ze}{r}$.

---

[1]) Vgl. H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik, S. 22. Leipzig, Teubner, 1907.

Die Gleichungen (3), (4), (5), (6) bestimmen das Verhalten des Gases vollständig; sie lassen sich in einfacher Weise aus einem Variationsprinzip herleiten, wenn man die totale Energie $H$ des Gases einführt. Dabei empfiehlt es sich, mittels (3) und (6) in (4) $p$ und $U$ durch $\varrho$ auszudrücken, so daß wir es nur noch mit zwei unbekannten Funktionen $\varrho$ und $\varphi$ zu tun haben.

Zunächst folgt aus (6)

$$U(\mathfrak{r}) = -\frac{Ze^2}{m_0 r} + \frac{e^2}{m_0^2}\int \frac{\varrho(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,\mathrm{d}\mathfrak{r}'^{1}). \tag{6a}$$

Ferner nimmt für ein entartetes Fermigas die Gleichung (3) die Form an[2]):

$$p = \frac{h^2}{5\,m_0^{8/3}}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\varrho^{5/3}. \tag{3a}$$

Seine „innere Energie" pro Volumeneinheit ist

$$E = \frac{3}{2}\,p = \varrho\int\frac{p}{\varrho^2}\,\mathrm{d}\varrho = \frac{3h^2}{10\,m_0^{8/3}}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\varrho^{5/3}. \tag{7}$$

Die Energie des Gases pro Volumeneinheit setzt sich nun additiv zusammen aus seiner „inneren Energie" $E$, der elektrischen Energie

$$\varrho\,(U+V) - m_0^2/8\,\pi e^2\,\mathrm{grad}^2\,U$$

und der kinetischen Energie $\varrho/2\,\mathrm{grad}^2\,\varphi$. Also ist seine totale Energie:

$$\int\left|\frac{\varrho}{2}\,\mathrm{grad}^2\,\varphi + \varrho\,(U+V) - \frac{m_0^2}{8\pi e^2}\,\mathrm{grad}^2\,U + E\right|\mathrm{d}\mathfrak{r}. \tag{8}$$

Mit Benutzung von (6), (6a) und (7) läßt sich die Energie $H$ als Funktion der Dichte $\varrho$ und des Geschwindigkeitspotentials $\varphi$ schreiben in der Form:

$$H = \int\left\{\frac{\varrho(\mathfrak{r})}{2}\,\mathrm{grad}^2\,\varphi + \varrho(\mathfrak{r})\left(V - \frac{Ze^2}{m_0 r}\right) + \frac{3h^2}{10\,m_0^{8/3}}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\varrho(\mathfrak{r})^{5/3}\right\}\mathrm{d}\mathfrak{r}$$
$$+\frac{1}{2}\,\frac{e^2}{m_0^2}\int\frac{\varrho(\mathfrak{r})\,\varrho(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}\,\mathrm{d}\mathfrak{r}\,\mathrm{d}\mathfrak{r}'. \tag{9}$$

Setzt man als *Lagrangefunktion*

$$L = \int\varrho\,\frac{\partial\varphi}{\partial t}\,\mathrm{d}\mathfrak{r} - H, \tag{10}$$

so ergeben sich die Gleichungen (4) und (5), wenn man

$$\delta\int_{t_1}^{t_2} L\,\mathrm{d}t = 0 \tag{11}$$

---

[1]) $\mathrm{d}\mathfrak{r}$ steht hier und im folgenden für das Volumenelement $\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$.

[2]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928. Gleichung (37a).

verlangt bei unabhängiger, für $t_1$ und $t_2$ verschwindender Variation von $\varphi$ und $\varrho$.

Im *statischen* Fall und bei verschwindendem äußeren Potential ist $\varphi = 0$ zu setzen, und die Gleichung (11) besagt dann, daß $\varrho$ so gewählt werden muß, daß die Energie der Gaskugel im Grundzustand minimal wird. Dieses Minimalproblem führt auf die bekannte Thomas-Fermische Differentialgleichung für das innere Potential $U_0$. Führt man an Stelle des Ortsvektors $\mathfrak{r}$ den dimensionslosen Vektor $\vec{\xi} = \mathfrak{r}/\mu$ vom Betrag $\xi = r/\mu$ ein, mit

$$\mu = \frac{1}{2 Z^{1/3}} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}, \tag{12}$$

so wird

$$U_0 = -\frac{Ze^2}{m_0 \mu} \frac{\Phi(\xi)}{\xi}\,^{1}). \tag{13}$$

Durch Variation von $\varrho$ in (8) sieht man, daß für $V = 0$ die entsprechende Dichte $\varrho_0$ im Grundzustand aus $U_0$ folgt mittels der Gleichung

$$U_0 = -\left(\frac{\partial E}{\partial \varrho}\right)_{\varrho = \varrho_0}$$

d. h. es ist nach (7) und (13)

$$\varrho_0 = \frac{8\pi m_0^{3/2}}{3h^3} \left(\frac{2Ze^2}{\mu} \frac{\Phi(\xi)}{\xi}\right)^{3/2} = \frac{Z m_0}{4\pi \mu^3} \left(\frac{\Phi(\xi)}{\xi}\right)^{3/2}. \tag{14}$$

Wir betrachten nun das äußere Potential $V$ als schwache Störung und entwickeln $\varrho$ und $\varphi$ nach Potenzen von $V$, d. h. wir setzen

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \varrho_0 + \varrho_1 + \varrho_2 + \cdots, \\ \varphi &= \varphi_1 + \varphi_2 + \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

wo $\varrho_1$, $\varphi_1$ in $V$ linear, $\varrho_2$, $\varphi_2$ in $V$ quadratisch usw. sein sollen. Entwickelt man die Energie (9) ebenfalls nach Potenzen von $V$, indem man bis zu den in $V$ quadratischen Gliedern geht, so braucht man in $\varphi$ nur das Glied $\varphi_1$ zu berücksichtigen. $\varrho V$ kann dann ersetzt werden durch $(\varrho_0 + \varrho_1) V$, die übrigen in $\varrho_1, \varrho_2, \ldots$ linearen Glieder fallen in $H$ heraus, da $\varrho_0$ so bestimmt ist, daß im Falle $V = 0$ $H$ minimal wird. Sei $H_0$ die Energie des statischen, ungestörten Systems, so gilt also in dieser Näherung

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \tag{16}$$

---

[1]) Die Funktion $\Phi(\xi)$ ist von Thomas und Fermi (l. c.) tabelliert worden.

mit

$$H_1 = \int \varrho_0 V \, \mathrm{d}\mathfrak{r}, \tag{17}$$

$$H_2 = \int \left\{ \frac{\varrho_0}{2} \operatorname{grad}^2 \varphi_1 + \varrho_1 V + \frac{h^2}{6 m_0^{8/3}} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \varrho_0^{-1/3} \varrho_1^2 \right\} \mathrm{d}\mathfrak{r}$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{e^2}{m_0^2} \int \frac{\varrho_1(\mathfrak{r}) \varrho_1(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} \mathrm{d}\mathfrak{r} \, \mathrm{d}\mathfrak{r}'. \tag{17a}$$

Da $H_0$ und $H_1$ die gesuchten Funktionen $\varrho_1$ und $\varphi_1$ nicht enthalten, gilt nach (10) und (11)

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L_2 \, \mathrm{d}t = 0$$

mit

$$L_2 = \int \varrho_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} \, \mathrm{d}\mathfrak{r} - H_2, \tag{18}$$

wobei in $L_2$ $\varrho_1$ und $\varphi_1$ unabhängig zu variieren sind.

Es ist zweckmäßig, an Stelle von $\varrho_1$ und $\varphi_1$ die dimensionslosen Größen

$$w = 2\left(\frac{4}{3\pi Z}\right)^{1/3} \frac{\mu^3}{m_0} \varrho_1, \tag{19}$$

$$s = \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{-1/3} \left(\frac{Z^{1/3} m_0}{2 e^2 \mu}\right)^{1/2} \varphi_1$$

einzuführen. Sei ferner

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m_0} \quad \text{der Bohrsche Wasserstoffradius}$$

und

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m_0}{h^3} \quad \text{die Rydbergfrequenz,}$$

so wird mit Hilfe von (19) und (2a) aus (17a)

$$H_2 = \frac{h R Z}{\mu^3} \int \left\{ \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Phi(\xi)}{\xi}\right)^{3/2} \mu^2 \operatorname{grad}^2 s + \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\Phi(\xi)}{\xi}\right)^{-1/2} w^2 \right\} \mathrm{d}\mathfrak{r}$$

$$+ \frac{h R Z}{2\mu^5} \int \frac{w(\mathfrak{r}) w(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} \mathrm{d}\mathfrak{r} \, \mathrm{d}\mathfrak{r}' - \frac{3}{16} \frac{\pi a_0}{\mu^3} \int w(\mathfrak{r}) \left(\frac{\mathfrak{r}}{\mu}, \mathfrak{F}\right) \mathrm{d}\mathfrak{r} \tag{20}$$

und aus (18)

$$L_2 = \frac{3}{16} \frac{h}{\mu^3} \int w \frac{\partial s}{\partial t} \, \mathrm{d}\mathfrak{r} - H_2. \tag{21}$$

Wie man sieht, tritt in $L_2$ der Ortsvektor $\mathfrak{r}$ nur in der Verbindung $\vec{\xi} = \frac{\mathfrak{r}}{\mu}$ auf; also werden auch $w$ und $s$ Funktionen von $\vec{\xi}$ allein.

Bis auf das letzte, die äußere Kraft enthaltende Glied ist $H_2$ quadratisch in den unbekannten Funktionen $w$ und $s$. Mit Hilfe eines geeigneten vollständigen Funktionensystems $w_n$, $s_n$ mit der Eigenschaft

$$\frac{1}{\mu^3}\int w_n\, s_{n'}\, \mathrm{d}\mathfrak{r} = \delta_{n\,n'} = \begin{cases} 1 \text{ für } n = n' \\ 0 \text{ für } n \neq n' \end{cases} \tag{22}$$

läßt sich setzen

$$w = \sum_n c_n w_n,$$

$$s = \sum_n d_n s_n.$$

Sei ferner

$$-\frac{\pi\, a_0}{\mu^3}\int w_n \frac{\mathfrak{r}}{\mu}\, \mathrm{d}\mathfrak{r} = \mathfrak{x}_n. \tag{23}$$

Dann läßt sich die Energie $H_2$ in der Form schreiben:

$$H_2 = \frac{3}{16}\left[h\,R\,Z \sum_n \frac{\varkappa_n}{2}\{c_n^2 + d_n^2\} + \sum_n c_n (\mathfrak{F}\,\mathfrak{x}_n)\right]. \tag{24}$$

Die Bestimmung der Funktionen $w_n$, $s_n$ und der charakteristischen Zahlen $\varkappa_n$ würde die Lösung des Eigenwertproblems einer linearen Differentialgleichung vierter Ordnung erfordern[1]); sie in analytischer Form durchzuführen, ist

[1]) Man erhält die Funktionen $w_n$ und $s_n$ als Eigenschwingungen des Schwingungsproblems, das man erhält, wenn man in (20) die äußere Kraft $\mathfrak{F}$ gleich Null setzt. Aus (21) folgt dann zunächst mit

$$F(\xi) = \left(\frac{\xi}{\Phi(\xi)}\right)^{1/2}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{3}{16}\frac{\partial s}{\partial t} &= RZ\left\{\frac{8\pi F}{3}\, w + \int \frac{w(\vec{\xi}')}{|\vec{\xi} - \vec{\xi}'|}\, \mathrm{d}\vec{\xi}'\right\} \\ \frac{3}{16}\frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{2RZ}{\pi}\,\mathrm{div}\,(F^{-3}\,\mathrm{grad}\, s), \end{aligned}\right\} \tag{A}$$

wobei sämtliche Differentialoperationen hier und im folgenden im $\vec{\xi}$-Raum gemeint sind.

Setzt man nun als partikuläre Lösung

$$w = w_n \begin{cases} \sin \omega_n t \\ \cos \omega_n t \end{cases} \qquad s = s_n \begin{cases} -\cos \omega_n t \\ \sin \omega_n t \end{cases}$$

schon deshalb unmöglich, weil in das Problem die Funktion $\Phi(\xi)$ eingeht, die zwar tabelliert ist (vgl. z. B. Fermi, l. c.), sich aber nicht in einfacher analytischer Form geben läßt. Es wäre vielleicht möglich, mit den direkten Methoden der Variationsrechnung, etwa der Ritzschen Methode, die hier interessierenden Zahlwerte auf graphischem Wege zu bestimmen.

Wir werden uns im folgenden vor allem für die Abhängigkeit des Bremsvermögens von der Ordnungszahl $Z$ interessieren, und hier ist es nur wichtig, zu bemerken, daß die Funktionen $w_n$ und $s_n$ in ihrer Abhängigkeit von $\vec{\xi}$ sowie die Zahlen $\varkappa_n$ und der Vektor $\mathfrak{x}_n$ *unabhängig von* $Z$ sind.

---

und

$$\frac{3\,\omega_n}{16\,R\,Z} = \tau_n = \frac{3}{16}\,\varkappa_n, \tag{B}$$

so folgt aus (A)

$$\left.\begin{aligned} \tau_n\, s_n &= \frac{8\pi F}{3}\, w_n + \int \frac{w_n(\vec{\xi}')}{|\vec{\xi}-\vec{\xi}'|}\,\mathrm{d}\,\vec{\xi}', \\ -\tau_n\, w_n &= \frac{2}{\pi}\,\mathrm{div}\,(F^{-3}\,\mathrm{grad}\, s_n). \end{aligned}\right\} \tag{C}$$

Zunächst überzeugt man sich leicht von der Gültigkeit der Orthogonalitätsbeziehung (22). Aus (C) folgt nämlich durch partielle Integration:

$$\begin{aligned} \tau_n\,\tau_{n'}\int w_{n'}\, s_n\,\mathrm{d}\,\vec{\xi} &= -\tau_n\,\frac{2}{\pi}\int s_{n'}\,\mathrm{div}\,(F^{-3}\,\mathrm{grad}\, s_n)\,\mathrm{d}\,\vec{\xi} \\ &= \tau_{n'}\left\{\frac{8\pi}{3}\int F\, w_n\, w_{n'}\,\mathrm{d}\,\vec{\xi} + \int\frac{w_n(\vec{\xi})\, w_{n'}(\vec{\xi}')}{|\vec{\xi}-\vec{\xi}'|}\,\mathrm{d}\,\vec{\xi}\,\mathrm{d}\,\vec{\xi}'\right\} \\ &= \tau_n^2\int s_{n'}\, w_n\,\mathrm{d}\,\vec{\xi} = \tau_{n'}^2\int s_{n'}\, w_n\,\mathrm{d}\,\vec{\xi}. \end{aligned}$$

Also

$$(\tau_n^2 - \tau_{n'}^2)\int s_{n'}\, w_n\,\mathrm{d}\,\vec{\xi} = 0. \tag{D}$$

Multipliziert man die erste Gleichung von (C) mit $w_{n'}$, die zweite mit $s_{n'}$, so folgt ferner durch partielle Integration und Berücksichtigung von (22) sowie (B) unmittelbar, daß durch die Lösungen von (C) tatsächlich $H_2$ auf die Normalform (24) gebracht wird.

Die erste Gleichung von (C) läßt sich statt als Integralgleichung als Differentialgleichung schreiben, wenn man auf beiden Seiten den Operator $\Delta$ im $\vec{\xi}$-Raum anwendet. Man findet so statt (C)

$$\left.\begin{aligned} \tau_n\,\Delta\, s_n &= \frac{8\pi}{3}\,\Delta(F\, w_n) - 4\pi\, w_n, \\ -\tau_n\, w_n &= \frac{2}{\pi}\,\mathrm{div}\,(F^{-3}\,\mathrm{grad}\, s_n). \end{aligned}\right\} \tag{E}$$

Mit Hilfe der Laplaceschen Kugelfunktionen $l$-ter Ordnung $Y_l(\vartheta\,\varphi)$ der Polarwinkel $\vartheta$ und $\varphi$ lassen sich in bekannter Weise die partiellen Differentialgleichungen (E) in totale umformen, indem man sowohl $w_n$ wie $s_n$ als Produkt

Mit Hilfe von (22) und (24) läßt sich nun die *Lagrange*funktion $L_2$ in der Form schreiben:

$$L_2 = \frac{3}{16}\left[h\sum_n c_n \dot{d}_n - h\,RZ\sum_n \frac{\varkappa_n}{2}(c_n^2 + d_n^2) - \sum_n c_n(\Im\,\mathfrak{x}_n)\right].$$

In dem Variationsproblem $\delta\int_{t_1}^{t_2} L_2\,\mathrm{d}t$ sind nun die $c_n$ und $d_n$ als unabhängig zu variierende Funktionen der Zeit zu betrachten. Man erhält so:

$$\left.\begin{aligned} \dot{d}_n &= RZ\,\varkappa_n c_n + \frac{1}{h}(\Im\,\mathfrak{x}_n),\\ \dot{c}_n &= -RZ\,\varkappa_n d_n. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Setzt man

$$\left.\begin{aligned} c_n &= \alpha_n \cos RZ\varkappa_n t - \beta_n \sin RZ\varkappa_n t,\\ d_n &= \alpha_n \sin RZ\varkappa_n t + \beta_n \cos RZ\varkappa_n t, \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

und verlangt man ferner, daß zur Zeit $t = 0$ $c_n = \mathrm{d}_n = 0$ sei, so wird nach (26)

$$\left.\begin{aligned} \alpha_n(t) &= \frac{1}{h}\int_0^t (\Im\,\mathfrak{x}_n)\sin(RZ\varkappa_n t)\,\mathrm{d}t,\\ \beta_n(t) &= \frac{1}{h}\int_0^t (\Im\,\mathfrak{x}_n)\cos(RZ\varkappa_n t)\,\mathrm{d}t. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Wir fragen nun nach der an das Atom übertragenen Energie $\Delta T = H - H_0$ zu einer Zeit, nach deren Ablauf das Teilchen sich bereits

---

einer Laplaceschen Kugelfunktion und einer nur von $\xi$ abhängigen Funktion schreibt. Es ist zweckmäßig, zu setzen

$$w_n = Y_l(\vartheta,\varphi)\,\frac{y_n(\xi)}{\pi\,\xi F}, \qquad z_n = Y_l(\vartheta,\varphi)\,\frac{z_n(\xi)}{\xi} \tag{F}$$

Indem man beachtet, daß $F$ nur von $\xi$, nicht aber von den Polarwinkeln $\vartheta$ und $\varphi$ abhängt, findet man so das simultane Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} \tau_n\left\{\xi z_n'' - \frac{l(l+1)}{\xi}z_n\right\} &= \frac{8}{3}\left\{\xi y_n'' - \frac{l(l+1)}{\xi}y_n\right\} - \frac{4}{3}\frac{\xi}{F}y_n\\ -\tau_n\frac{\xi F^2}{2}y_n &= \left\{\xi z_n'' - \frac{l(l+1)}{\xi}z_n\right\} - 3\,\xi^2(\lg F)'\left(\frac{z_n}{\xi}\right)', \end{aligned}\right\} \tag{G}$$

wobei der Strich Ableitung nach $\xi$ bedeutet. An Stelle von (G) ließe sich natürlich auch eine einzige Differentialgleichung vierter Ordnung gewinnen, indem man etwa in der ersten Gleichung (G) $y_n$ durch die zweite Gleichung ausdrückt.

Wir möchten noch bemerken, daß es für die Zwecke dieser Arbeit genügen würde, in (G) $l = 1$ zu setzen, da nach (23) $\mathfrak{x}_n$ nur dann von Null verschieden ist, wenn $w_n$ in Form einer Kugelfunktion *erster* Ordnung von den Polarwinkeln abhängt.

wieder so weit vom Atom entfernt hat, daß das von ihm herrührende Potential sowie die Kraft $\mathfrak{F}$ verschwindend klein geworden sind. Nach (16), (17) und (24) ist $\Delta T$ dann durch (24) gegeben, wenn man in (24) den zweiten Summanden wegläßt; d. h. es wird nach (26) und (27):

$$\Delta T = h R Z \sum_n \frac{\varkappa_n}{2} (\alpha_n^2 + \beta_n^2)$$

$$= \frac{RZ}{h} \sum_n \frac{\varkappa_n}{2} \left[ \left( \int_0^t (\mathfrak{F} \mathfrak{x}_n) \sin (RZ \varkappa_n t)\, \mathrm{d}t \right)^2 + \left( \int_0^t (\mathfrak{F} \mathfrak{x}_n) \cos (RZ \varkappa_n t)\, \mathrm{d}t \right)^2 \right]. \quad (28)$$

Nehmen wir wie in I an, daß sich das Teilchen in der Ebene $y = 0$ bewegt, so können wir tür die $y$-Komponente der elektrischen Feldstärke $\frac{1}{e} F_y = 0$ setzen. Die in (28) auftretenden Terme mit $F_x F_y$ verschwinden, wie in I, wegen der Kugelsymmetrie des Atoms im Grundzustand und mit

$$x_n = (\mathfrak{x}_n)_x = -\frac{\pi a_0}{\mu^3} \int w_n \frac{x}{\mu}\, \mathrm{d}\tau = (\mathfrak{x}_n)_x$$

läßt sich (28) in der Form schreiben:

$$\Delta T = \frac{RZ}{h} \sum_n x_n^2 \frac{\varkappa_n}{2} \int_0^t \mathrm{d}t' \int_0^t \mathrm{d}t''\, e^{iRZ\varkappa_n (t''-t')} [F_x(t') F_x(t'') + F_z(t') F_z(t'')]. \quad (29)$$

Dies stimmt mit unserer früher erhaltenen Formel [1, Gleichung (20)]:

$$\Delta T = \frac{1}{2 m_0} \sum_n f_n \int_0^t \mathrm{d}t' \int_0^t \mathrm{d}t''\, e^{i\omega_n (t''-t')} [F_x(t') F_x(t'') + F_z(t') F_z(t'')].$$

überein, wenn man

$$\left.\begin{aligned} \omega_n &= RZ \varkappa_n, \\ f_n &= Z q_n \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

setzt mit

$$q_n = \frac{m_0 x_n^2 R \varkappa_n}{h}. \quad (30\,a)$$

Damit für den Fall, daß die äußere Kraft $\mathfrak{F}$ nur sehr kurze Zeit wirkt, (29) in diejenige Energie übergeht, die an *Z-freie* Elektronen übertragen würde, muß gelten:

$$\sum_n q_n = 1^1). \quad (31)$$

---

[1]) Daß für den Fall eines homogenen, nur sehr kurze Zeit wirkenden Kraftfeldes die übertragene Energie sich tatsächlich so berechnet wie bei freien Elektronen, d. h. daß der Summensatz (31) gilt, sieht man am besten direkt aus der Bewegungsgleichung (4).

Die weitere Rechnung vollzieht sich genau wie in I; dort wurde die mittlere, im Falle $b > b_1$ übertragene Energie [vgl. I, Gleichung (56)]

$$\frac{\Delta T_a}{\Delta z} = N \cdot \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} \sum_n f_n \lg \frac{kv}{\omega_n b_1} - \frac{1}{2} \lg\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right).$$

In unserem Falle haben wir die hier auftretenden Größen $f_n$, $\omega_n$ nach (30) und (30a) durch $\varkappa_n$ und $q_n$ auszudrücken und finden so

$$\frac{\Delta T_a}{\Delta z} = N \cdot \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} Z \sum_n q_n \lg \frac{kv}{RZ\varkappa_n b_1} - \frac{1}{2} \lg\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right). \tag{32}$$

Die totale mittlere Energieabgabe pro Wegstreckeneinheit erhält man, indem man den für $b < b_1$ erhaltenen Beitrag $\Delta T_b/\Delta z$ nach (2) zu (32) addiert. Setzen wir noch

$$\prod_n \varkappa_n^{q_n} = \varkappa \tag{33}$$

wo $\varkappa$ eine reine und von $Z$ unabhängige Zahl ist, so finden wir also schließlich:

$$\frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{\Delta T_a + \Delta T_b}{\Delta z} = N \cdot \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} Z \left\{ \lg\left(\frac{(2) m_0 v^2}{Z \varkappa R h}\right) - \frac{1}{2} \lg\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) - \frac{v^2}{2c^2} + \psi(1) - R\left[\psi\left(1 + i\frac{eE}{hv}\right)\right] \right\}. \tag{34}$$

*§ 3. Vergleich mit der Erfahrung.* Um die Brauchbarkeit unserer Formel (34) zu prüfen, verwenden wir die von Bethe (l. c., Tabelle 3) angegebenen Werte für das Bremsvermögen für α-Teilchen von Ra C′ mit einer Geschwindigkeit $v = 1{,}922 \cdot 10^9$ cm sec$^{-1}$. Hier ist $\frac{m_0}{2} v^2 = 940$ El.-Volt. Mit diesem Wert für $v$ kann (34) in guter Näherung ersetzt werden durch

$$\frac{\Delta T}{\Delta z} = N \cdot \frac{4\pi e^2 E^2}{m_0 v^2} Z \lg \frac{2 m_0 v^2}{Z \varkappa R h}. \tag{34a}$$

Wir vergleichen nun den aus dem Experiment entnommenen Wert

$$B_{\text{exp.}} = \frac{m_0 v^2}{4\pi N e^2 E^2} \left(\frac{\Delta T}{\Delta z}\right)_{\text{exp.}} \frac{1}{\lg 10}$$

mit dem aus (34a) sich ergebenden theoretischen Wert:

$$B = Z \log \frac{2 m_0 v^2}{Z \varkappa R h}\ ^1). \tag{35}$$

---

[1]) Wir bezeichnen im folgenden mit log den Briggschen Logarithmus, im Gegensatz zum *natürlichen* Logarithmus lg.

Setzt man hier (in CGS-Einheiten) $R = 3{,}27 \cdot 10^{15}$; $h = 6{,}55/2\,\pi \cdot 10^{-27}$; $m_0 = 0{,}903 \cdot 10^{-27}$; $v = 1{,}922 \cdot 10^{9}$ ein, so wird:

$$B = Z\,\{3{,}292 - \log Z - \log \varkappa\}. \tag{36}$$

Wir verwenden (36) zunächst, um aus dem bei Gold ($Z = 79$) gemessenen Wert $B = 48{,}4$ die Konstante $\varkappa$ zu berechnen. Es ergibt sich

$$\log \varkappa = 0{,}781;\ \varkappa = 6{,}04. \tag{37}$$

Mit dem Wert (37) wird aus (36)

$$B = Z\,\{2{,}511 - \log Z\}. \tag{38}$$

Die nachstehende Tabelle gibt die nach dieser Formel berechneten Werte $B_{\text{theor.}}$ für einige Substanzen und zum Vergleich die empirischen Werte $B_{\text{exp.}}$ und die von Bethe berechneten Werte $B_{\text{Bethe}}$. Fig. 1 soll die Verhältnisse graphisch veranschaulichen.

| $Z$ | Substanz | $B_{\text{exp.}}$ | $B_{\text{theor.}}$ | Fehler % | $B_{\text{Bethe}}$ | Fehler % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $^1/_2$ $H_2$ | 2,67 | 2,51 | — 6 | 2,42 | — 9 |
| 2 | He | 5,03 | 4,42 | —12 | 4,24 | — 15 |
| 7 | $^1/_2$ $N_2$ | — | 11,7 | — | 13,4 | — |
| 7,2 | $^1/_2$ Luft | 12,0 | 11,9 | — 0,8 | 13,8 | + 15 |
| 8 | $^1/_2$ $O_2$ | 13,3 | 12,9 | — 3 | 15,4 | + 15 |
| 10 | Ne | — | 15,1 | — | 18,4 | — |
| 13 | Al | 18,7 | 18,3 | — 2 | 20,7 | + 11 |
| 18 | Ar | 24 | 23 | — 4 | 27,1 | + 13 |
| 29 | Cu | 31,7 | 30,4 | — 4 | 49,9 | + 57 |
| 47 | Ag | 36,7 | 39,8 | + 8 | — | — |
| 79 | Au | 48,4 | 48,4 | — | 95,6 | + 97 [1]) |

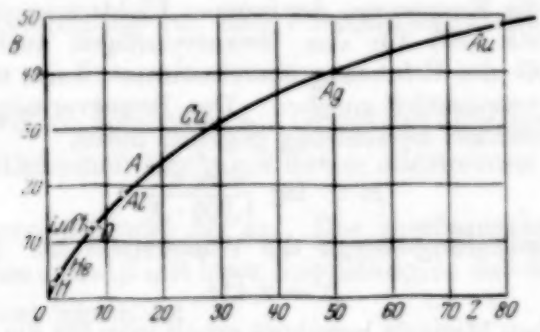



Fig. 1.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung recht befriedigend und jedenfalls wesentlich besser als mit den von Bethe angegebenen Werten. Daß bei dem leichten Element He die größte Abweichung auftritt, ist leicht damit

[1]) Die Werte von $B_{\text{exp.}}$ sind einer von R. H. Fowler, Proc. Cambr. Phil. Soc. **20**, 521, 1921 angegebenen Tabelle entnommen.

zu erklären, daß unsere Methode ja erst für größere Ordnungszahlen Gültigkeit beanspruchen darf. Es ist bemerkenswert, daß der Fehler hier und insbesondere auch beim Wasserstoff so klein wird und daß unsere Formel (38) den empirischen Verlauf für sämtliche Werte von $Z$ so gut wiedergibt; dies scheint dafür zu sprechen, daß für das hier gestellte Problem die Thomas-Fermische Methode besonders geeignet ist[1]).

*Leipzig*, Institut für theoret. Physik der Universität, 10. Dezember 1932.

[1]) Die besondere Brauchbarkeit der Thomas-Fermischen Methode wird durch Beachtung eines Umstandes deutlich, auf den mich Herr Prof. N. Bohr freundlichst aufmerksam gemacht hat: Wie wir in I gezeigt haben, ist die Gültigkeit von (1) nur so lange gewährleistet, als die Geschwindigkeit der Elektronen im Atom klein gegen $v$ ist. Dies hat dann unter anderem zur Folge, daß die Argumente der Logarithmen von (1) groß gegen 1 sein müssen. Für die innersten Elektronen schwerer Elemente ist dies nun keineswegs mehr der Fall; setzt man in (1) für $\hbar\omega_n$ größenordnungsmäßig die Ionisierungsenergie der betreffenden Schale ein, so sieht man, daß für die inneren Schalen das Argument sogar wesentlich kleiner als 1 werden kann; diese Schalen würden also einen negativen Anteil zur Bremsung liefern, was natürlich nur bedeutet, daß auf sie die Formel (1) nicht mehr anwendbar ist. Bethe hat sich hier so geholfen, daß er die negativen Glieder einfach wegließ; wenn auch der hierdurch begangene Fehler nicht sehr groß sein dürfte, so enthält ein solches Verfahren doch eine gewisse Willkür. Der nach der Thomas-Fermischen Methode auftretende Logarithmus in (34a) bleibt aber selbst bei den schwersten Elementen noch positiv, obwohl dort freilich sein Argument nicht mehr sehr groß gegen 1 ist. Das heißt, daß, *im Rahmen der Thomas-Fermischen Methode diskutiert*, die Formel (34) etwa für $\alpha$-Teilchen von Ra C′ selbst bei schweren Elementen noch ihre Gültigkeit behält, d. h. daß hier die inneren Elektronen, von denen die oben erwähnte Schwierigkeit herrührt, automatisch nur eine geringe Rolle spielen. Der tiefere Grund liegt darin, daß hier die Frequenzen nur proportional $Z$ anwachsen, während die Frequenzen der inneren Elektronen proportional $Z^2$ sind. Daß unser Ausdruck (36) für das Bremsvermögen auch noch für leichte Elemente so gut mit der Erfahrung übereinstimmt, kann man sich durch folgende Überlegung verständlich machen. Das Bremsvermögen von $H$ ist nach der strengen Betheschen Berechnung gegeben durch

$$B = \log \frac{2 m_0 v^2}{1{,}105 \cdot E},$$

wo $E = Rh$ die Ionisierungsenergie des Wasserstoffs ist. Für $v = 1{,}922 \cdot 10^9$ würde also

$$B = 2{,}411.$$

Nach der Fermischen Methode berechnet erhält man für die Ionisierungsenergie des Wasserstoffs $1{,}54\, Rh$. (Diese Zahl verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Prof. F. Hund.) Statt des obigen Wertes erhielte man also

$$B = 2{,}411 - 0{,}185 = 2{,}226,$$

d. h. einen Fehler von etwa $-8\%$. Diese gute Übereinstimmung mit dem von uns unter Zugrundelegung der empirisch bestimmten Zahl $\varkappa$ nach (37) berechneten Fehler scheint uns ein Argument dafür zu sein, daß eine strenge Berechnung von $\varkappa$ gute Übereinstimmung mit dem Wert (37) ergeben wird.

# Beweis für die kanonische Verteilung eines Teilsystems.

Von **G. Krutkow** in Leningrad.

(Eingegangen am 16. Januar 1933.)

Indem eine bekannte Rekursionsformel als Integralgleichung aufgefaßt wird, wird ein asymptotischer Ausdruck für die Phasenausdehnung $\omega = \frac{\partial V}{\partial E}$ gewonnen, welcher ohne Mühe gestattet, den in der Überschrift genannten Satz zu beweisen. Weitere naheliegende Anwendungen sollen in einer nachfolgenden Arbeit besprochen werden.

Bekanntlich gibt es keinen *allgemeinen* Beweis für den Satz: *„Ein kleiner Teil einer mikrokanonischen Gesamtheit eines Systems von vielen Freiheitsgraden ist kanonisch in der Phase verteilt"*. Der ursprüngliche Beweis von Boltzmann läuft darauf hinaus, daß man die Energie des Teilsystems als sehr klein im Vergleich zur Energie des Gesamtsystems voraussetzt und dann den Ausdruck $1 - A\varepsilon$ ($\varepsilon$ ist die Energie des Teilsystems, $A$ eine Konstante), der bis auf Glieder von der Ordnung $\varepsilon^2$ richtig ist, durch $e^{-A\varepsilon}$ ersetzt[1]). Die kurze diesbezügliche Betrachtung von Gibbs[2]) ist mir (und, wie ich feststellen konnte, nicht nur mir allein) unverständlich. Eine scharfe Formulierung der Aufgabe ist von P. Hertz in seiner bekannten Darstellung der klassischen statistischen Mechanik gegeben[3]). In letzter Zeit hat L. Szilard in einer interessanten Arbeit die kanonische Verteilung aus einer statistisch erweiterten Thermodynamik abgeleitet; indessen gründet sich diese Ableitung auf eine Voraussetzung, die, wie mir scheint, willkürlich ist[4]).

Im folgenden will ich versuchen, auf Grund der üblichen Voraussetzungen der klassischen statistischen Mechanik diesen allgemeinen Beweis zu geben.

*§ 1. Die Rekursionsformel für $\omega$.* Das mechanische System bestehe aus den Teilsystemen $\alpha$ und $\beta$ mit loser Koppelung, so daß die Hamiltonsche Funktion angenähert gleich ist

$$H = H_\alpha + H_\beta \tag{1}$$

---

[1]) L. Boltzmann, Wissenschaftl. Abhandlungen I, S. 284.

[2]) J. W. Gibbs, Statistische Mechanik. Deutsch von Zermelo. S. 188.

[3]) P. Hertz, Statistische Mechanik, S. 499 u. 508 (in Gans-Weber, Repertorium d. Physik).

[4]) L. Szilard, ZS. f. Phys. **32**, 753, 1925. Ich meine hier die Temperaturunabhängigkeit der Funktion $V_{12}$ von Szilard.

mit $H_\alpha = H_\alpha(p_\alpha, q_\alpha)$ und $H_\beta = H_\beta(p_\beta, q_\beta)$. Die Funktion $V$ ist gleich

$$V = \int \dots \int \prod \mathrm{d}p_\alpha \, \mathrm{d}q_\alpha \prod \mathrm{d}p_\beta \, \mathrm{d}q_\beta, \tag{2}$$

die Integration erstreckt sich über das Gebiet $H = H_\alpha + H_\beta \leqq E$. Wir verfügen über die Konstante in $H$ so, daß

$$V(0) = 0 \tag{3}$$

wird. $\omega$ ist die folgendermaßen definierte Funktion:

$$\omega \, \mathrm{d}E = \int \dots \int \prod \mathrm{d}p_\alpha \, \mathrm{d}q_\alpha \prod \mathrm{d}p_\beta \, \mathrm{d}q_\beta, \tag{4}$$

mit dem Integrationsgebiet $E \leqq H \leqq E + \mathrm{d}E$, also

$$\omega = \frac{\partial V}{\partial E}. \tag{4'}$$

Für $\omega(E)$ gilt die Rekursionsformel

$$\omega(E) = \int_0^E \mathrm{d}\varepsilon \, \omega_\alpha(\varepsilon) \, \omega_\beta(E - \varepsilon), \tag{R}$$

welche direkt aus (1), (3), (4) folgt: Die Integration über die $p_\beta$, $q_\beta$ bei festgehaltenem $H_\alpha = \varepsilon$ liefert $\omega_\beta(E - \varepsilon)\,\mathrm{d}E$, und die Integration über $p_\alpha, q_\alpha$ kann durch eine Integration über $\omega_\alpha(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon$ von 0 [zufolge von (3)] bis $E$ ersetzt werden.

Wir fassen nun (R) als eine (Volterrasche) Integralgleichung für die Funktion $\omega_\alpha(\varepsilon)$ auf. Der Kern $\omega_\beta(E - \varepsilon)$ hängt nur von der Differenz der Argumente ab, die Lösung bereitet also keine Schwierigkeiten.

*§ 2. Lösung der Integralgleichung* (R) [1]. Wir multiplizieren (R) beiderseits mit $e^{-\lambda E}\,\mathrm{d}E$ und integrieren nach $E$ von 0 bis $\infty$:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}E \, e^{-\lambda E} \omega(E) = \int_0^\infty \mathrm{d}E \, e^{-\lambda E} \int_0^E \mathrm{d}\varepsilon \, \omega_\alpha(\varepsilon) \, \omega_\beta(E - \varepsilon). \tag{5}$$

Nun verändern wir rechts die Integrationsfolge:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}E \, e^{-\lambda E} \omega(E) = \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon \, \omega_\alpha(\varepsilon) \int_\varepsilon^\infty \mathrm{d}E \, e^{-\lambda E} \, \omega_\beta(E - \varepsilon). \tag{6}$$

Setzt man noch $E - \varepsilon = \eta$, so wird erhalten:

$$\int_0^\infty \mathrm{d}E \, e^{-\lambda E} \omega(E) = \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon \, e^{-\lambda\varepsilon} \, \omega_\alpha(\varepsilon) \int_0^\infty \mathrm{d}\eta \, e^{-\lambda\eta} \, \omega_\beta(\eta). \tag{7}$$

---

[1]) Siehe V. Fock, Math. ZS. **21**, 161, 1924.

Führt man die Bezeichnungen ein

$$\left.\begin{aligned} \int_0^\infty \mathrm{d}E\, e^{-\lambda E}\, \omega(E) &= f(\lambda); \\ \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon\, e^{-\lambda \varepsilon}\, \omega_\iota(\varepsilon) &= f_\iota(\lambda) \qquad (\iota = \alpha, \beta), \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

so hat man erstens

$$f(\lambda) = f_\alpha(\lambda)\, f_\beta(\lambda), \tag{9}$$

und zweitens

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon\, \omega_\alpha(\varepsilon)\, e^{-\lambda \varepsilon} = \frac{f(\lambda)}{f_\beta(\lambda)} = f_\alpha(\lambda). \tag{P}$$

d. h. die Lösung von (R) ist auf die Lösung der bekannten Integralgleichung (P) [1]) zurückgeführt, welche lautet

$$\omega_\alpha(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \mathrm{d}\lambda\, e^{\lambda \varepsilon} f_\alpha(\lambda) \tag{Q}$$

die Integration erstreckt sich von $c - i\infty$ bis $c + i\infty$, $c > 0$.

*§ 3. Asymptotischer Ausdruck für $\omega$.* Wir betrachten zunächst den *Spezialfall*: Das System $\alpha$ setze sich aus $n$ gleichen schwach gekoppelten Teilsystemen zusammen. Dann hat man, wie aus der allgemeinen Formel (9) folgt,

$$f_\alpha(\lambda) = [f_1(\lambda)]^n \tag{10}$$

mit

$$f_1(\lambda) = \int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon\, e^{-\lambda \varepsilon}\, \omega_1(\varepsilon) \tag{11}$$

und folglich

$$\omega_\alpha(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \mathrm{d}\lambda\, e^{\left[\lambda \frac{\varepsilon}{n} + \log f_1(\lambda)\right] n}. \tag{Q'}$$

Die Funktion $\chi(\lambda) = \lambda \dfrac{\varepsilon}{n} + \log f_1(\lambda)$ verhält sich auf der positiven reellen Achse folgendermaßen: Für $\lambda \to 0$ und $\lambda \to \infty$ wird $\chi$ positiv unendlich, dazwischen liegt ein *einziges* Minimum $\lambda = A$. Legen wir den Integrations-

[1]) H. Poincaré, Journ. de phys. (5) **2**, 23. 1912.

weg $L$ durch diesen Punkt, so hat der Absolutwert des Integranden hier ein starkes Maximum, wenn $n$ genügend groß (und $\varepsilon/n$ endlich) ist. Wir dürfen also das Integral nach der Sattelpunktsmethode, die von Darwin und Fowler mit so gutem Erfolg in der statistischen Mechanik angewandt wurde, auswerten und erhalten für große $\varepsilon$ und $n$ und endliches $\varepsilon/n$

$$\omega_a(\varepsilon) = \frac{e^{\Lambda\varepsilon}[f_1(\Lambda)]^n}{\sqrt{2\pi n\chi''(\Lambda)}}, \tag{A}$$

wo $\chi''(\Lambda)$ die zweite Ableitung von $\chi(\lambda)$ für $\lambda = \Lambda$ bedeutet. (A) ist richtig bis auf Größen von der Ordnung $1/n$. Statt (A) können wir auch schreiben:

$$\omega_a(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n\chi''(\Lambda)}} e^{\Lambda\varepsilon + n\log f_1(\Lambda)} \tag{A'}$$

und erkennen im Exponenten den bekannten Ausdruck für die Entropie ($f_1$ ist das Zustandsintegral).

Setzt sich $\alpha$ *nicht* aus gleichen (fast) unabhängigen Teilen zusammen, so müssen wir für die Gültigkeit der entsprechenden Formel

$$\omega_a(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\varphi''(\Lambda)}} e^{\Lambda\varepsilon + \log f_a(\Lambda)} \tag{A''}$$

voraussetzen, daß $\varphi(\lambda) = \lambda\varepsilon + \log f_a(\lambda)$ sich entsprechend verhält.

Im ersten Falle bestimmt sich $\Lambda$ aus der Gleichung

$$\chi'(\Lambda) = \frac{\varepsilon}{n} + \frac{f_1'(\Lambda)}{f_1(\Lambda)} = 0, \tag{12}$$

im zweiten Falle aus der Gleichung

$$\varphi'(\Lambda) = \varepsilon + \frac{f_a'(\Lambda)}{f_a(\Lambda)} = 0. \tag{12'}$$

*§ 4. Beweis für die kanonische Verteilung.* Halten wir an dem Spezialfall fest: das System bestehe aus $n$ gleichen (fast) unabhängigen Teilen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das aus $k$ Teilen bestehende Teilsystem die Phase $\mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_k\,\mathrm{d}q_1 \ldots \mathrm{d}q_k = \mathrm{d}\tau$ hat, ist gleich ($\varepsilon$ ist die Energie des Teilsystems in $\mathrm{d}\tau$)

$$w = \mathrm{d}\tau\,\frac{\omega_{n-k}(E-\varepsilon)}{\omega_n(E)}, \tag{13}$$

d. h. gleich dem Verhältnis des Phasenvolumens, in welchem die Phase des Teilsystems in $\mathrm{d}\tau$ liegt, zum gesamten Phasenvolumen. Nun sollen $n$ und $E$ groß sein, $k$ und $E/n$ endlich bleiben. Wir haben für $\omega_{n-k}(E-\varepsilon)$

$$\omega_{n-k}(E-\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i}\int_L \mathrm{d}\lambda\, e^{\lambda(E-\varepsilon)}[f_1(\lambda)]^{n-k}; \tag{14}$$

hier dürfen wir bei Anwendung der Sattelpunktmethode die endlich bleibenden Ausdrücke $e^{-\lambda\varepsilon}$ und $[f_1(\lambda)]^{-k}$ mit $\lambda = \Lambda$ vor das Integralzeichen nehmen; also

$$\omega_{n-k}(E-\varepsilon) = \frac{e^{-\Lambda\varepsilon}}{[f_1(\Lambda)]^k}\omega_n(E) \tag{15}$$

und

$$w = \frac{e^{-\Lambda\varepsilon}}{[f_1(\Lambda)]^k}\mathrm{d}\tau. \tag{C}$$

Nun ist $[f_1(\Lambda)]^k$ das Zustandsintegral für das Teilsystem, also

$$[f_1(\Lambda)]^k = e^{-\Lambda\psi} \tag{16}$$

und

$$w = e^{\Lambda(\psi-\varepsilon)}\,d\tau \tag{C'}$$

mit

$$\int\ldots\int \mathrm{d}\tau\, e^{\Lambda(\psi-\varepsilon)} = 1. \tag{17}$$

Somit haben wir die kanonische Verteilung abgeleitet und dabei in der richtigen — auf 1 normierten — Form.

Besteht das Gesamtsystem *nicht* aus gleichen Teilen, so müssen wir voraussetzen, daß der asymptotische Ausdruck (A″) gilt. Wir haben nun statt (15) die Formel

$$\omega_\beta(E-\varepsilon) = \frac{e^{-\Lambda\varepsilon}}{f_\alpha(\Lambda)}\omega(E) \tag{18}$$

mit $f_\alpha(\Lambda)$ gleich dem Zustandsintegral des Teilsystems. Also

$$w = \frac{e^{-\Lambda\varepsilon}}{f_\alpha(\Lambda)}\mathrm{d}\tau = e^{\Lambda(\psi-\varepsilon)}\,\mathrm{d}\tau. \tag{C″}$$

Dürfen wir annehmen, daß das System $\beta$, mit dem das System $\alpha$ verbunden ist, aus $\nu$ Teilen besteht (d. h. das große Wärmereservoir), so brauchen wir keine komplementäre Voraussetzung über das Verhalten von $\omega_\beta$. Wir können hier statt (18) schreiben

$$\omega(E) = \frac{1}{2\pi i}\int_L \mathrm{d}\lambda\, e^{\lambda E} f_\alpha(\lambda)[f_1(\lambda)]^\nu = e^{\Lambda\varepsilon} f_\alpha(\Lambda)\,\omega_\beta(E-\varepsilon) \tag{19}$$

und erhalten dann wieder (C″).

*§ 5.* Die Integralgleichung (P) § 2 kann bekanntlich durch Einführung von Punktgewichten erweitert werden:

$$\int_0^\infty e^{-\lambda t}\, \mathrm{d}w = f(\lambda),$$

das Integral als Stieltjesintegral verstanden. Ihre Lösung ist bekannt. Die Anwendung auf unseren Fall ist leicht auszuführen.

Zur Ableitung von (C) bzw. (C″) haben wir eigentlich die vollständigen asymptotischen Ausdrücke (A) oder (A″) nicht gebraucht. Sie sind hier angeführt, da sie gestatten, eine Reihe von Sätzen der klassischen statistischen Mechanik ganz ohne Mühe zu gewinnen. Ich hoffe bald darüber berichten zu können.

Dezember 1932.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

# Über die Entwicklung der Raumladung einer Funkenstrecke bei Stoßspannung.

Von **Johann, Joseph (Hans) Sämmer** in München.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1933.)

**Die Townsendschen Gleichungen werden bei Vernachlässigung der positiven Beweglichkeit, jedoch mit Berücksichtigung der Raumladung graphisch integriert und zwar für Stoßspannung. Die Ergebnisse werden auf das Durchbruchsproblem angewendet, indem das Eintreten des Durchbruches mit dem Vorhandensein eines Feldes von 200 bis 300 kV/cm gleichgesetzt wird.**

*1.* Es soll hier versucht werden, den Vorgang zu berechnen, bei dem sich zwischen zwei ebenen parallelen Elektroden bei sehr rasch angelegter hoher Spannung eine Elektronenlawine entwickelt und zwar mit Berücksichtigung der Raumladung.

Diese Untersuchung unterscheidet sich von früheren Untersuchungen[1]) dadurch, daß der Vorgang hauptsächlich von Beginn an bis zu der Zeit, wo die ersten Elektronen die Anode erreichen, behandelt wird, während sonst meistens der Vorgang in Zeiten, die ein Vielfaches jener betragen, betrachtet wird. In diesen größeren Zeiten häufen sich die positiven Ionen derartig (wegen ihrer Unbeweglichkeit), daß die Annahme, sie würden allein das Feld beeinflussen, berechtigt erscheint. In dem von uns untersuchten Zeitraum wurden aber noch keine Elektronen aus dem Plattenraum geholt; denn dies geschieht ja erst, wenn die ersten Elektronen die Anode berühren. Deshalb sind die gesamten Elektronen um die durch den Strom $J_K$ herein geschickten Elektronen mehr als die positiven Ionen. Wir dürfen also keineswegs den Einfluß der Elektronen auf die Feldgestaltung vernachlässigen. Nun kann das in diesem Zeitraum entstandene Feld schon eine derartige Bedeutung für das Zustandekommen des Durchschlags erhalten, daß der spätere Verlauf nicht mehr maßgebend ist.

Die Voraussetzungen seien folgende:

1. Parallele ebene Elektroden. Kathode $x = 0$ und Anode $x = D$.

2. Der Raum zwischen den Platten ist mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt und ist

---

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **16**, 496, 1926; A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 690, 1929; N. Kapzov, ebenda **75**, 380, 1932.

3. bei Beginn der Untersuchung ($t = 0$) ladungsfrei.

4. An die Platten wird bei $t = 0$ plötzlich die konstante Spannung $U$ angelegt. Aus Bedingung 3. und 4. folgt für $t = 0$ ein konstantes Feld mit der Feldstärke $E_B = U/D$.

5. Die Kathode entsendet je 1 cm² von $t = 0$ ab den konstanten Elektronenstrom $J_K$ (z. B. Photoemission).

6. Die Untersuchung dauert, bis die ersten Elektronen (Lawinenfront) die Anode erreichen.

7. Es soll die Beweglichkeit $u$ der positiven Ionen verschwindend klein sein gegen die der Elektronen.

8. Der Vorgang werde durch die Townsendschen Gleichungen[1]) beschrieben.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial (n v)}{\partial x} + n|v|\alpha + p|u|\beta,$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial (p u)}{\partial x} + n|v|\alpha + p|u|\beta,$$

oder wegen 7.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial (n v)}{\partial x} + n|v|\alpha, \tag{1}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = n|v|\alpha. \tag{2}$$

9. Für die Verteilung des Feldes gilt die Gleichung:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = k(n - p). \tag{3}$$

10. $\alpha$ und $v$ sind Funktionen von $E$ und zwar ist $\alpha$ gegeben durch eine Kurve[2]) (Fig. 1) oder eine Näherungsfunktion. $v$ setzen wir einfach proportional $E$ also

$$v = rE, \tag{4}$$

für $r$ setzen wir

$$r = 3{,}33 \cdot 10^5 \cdot \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec} \cdot \text{kV}}\right]^3).$$

11. Wir messen $E$ in Kilovolt/cm, $n$ und $p$ in Coulomb/cm³. Den Strom messen wir in Ampere.

---

[1]) Siehe z. B. W. O. Schumann, Elektr. Durchbruchfeldstärke von Gasen. S. 102.

[2]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. 1930, S. 569.

[3]) W. Rogowski, ebenda **16**, 502. 1926.

Dann ergibt sich der Maßstabfaktor $k$, der zwischen Feldgrößen und Ladungsgrößen auftritt, zu

$$k = 4 \cdot \pi \cdot 9 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-3} = 1{,}13 \cdot 10^{10}.$$

Da die strenge Lösung unmöglich erscheint, wird eine graphische Integration mit Hilfe der Charaktristiken versucht.

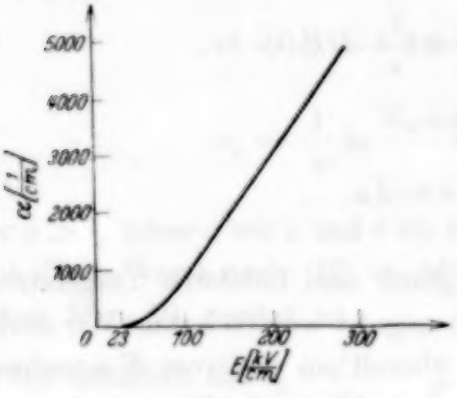



Fig. 1.

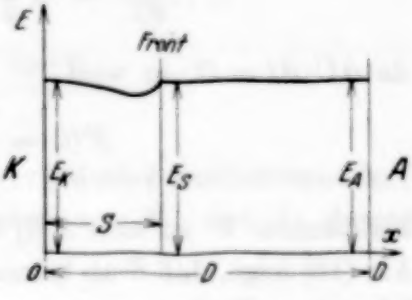



Fig. 2.

*II.* Durch einige einfache Umformungen können wir aus (1), (2) und (3) zwei Gleichungen für $nv$ und $E$ allein erhalten. Bilden wir (1) — (2)

$$\frac{\partial (n - p)}{\partial t} = - \frac{\partial (n v)}{\partial x},$$

so ist wegen (3)

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x \, \partial t} = - \frac{\partial (n v)}{\partial x} \cdot k,$$

oder

$$\frac{\partial E}{\partial t} = - n v k + F(t). \tag{5}$$

Wir sehen also, daß wir statt mit (1), (2) und (3) mit (1) und (5) allein auskommen.

Wenn mit $s$ der Abstand der Lawinenfront (Fig. 2) von der Kathode bezeichnet sei, dann bedeuten $E_S$, $E_K$ und $E_A$ die Feldstärke an der Front, Kathode und Anode. Da aber zwischen Front und Anode noch keine Ladung ist, so wird

$$E_S = E_A. \tag{6}$$

Für die Anode gilt also, solange $n v_A = 0$, Gleichung (5) in der Form

$$\frac{\partial E_A}{\partial t} = F(t). \tag{7}$$

Weiterhin ist der, wegen der Konstanz von $U$, von außen her den Platten zugeführte Strom $i = \frac{1}{k} \frac{\partial \mathfrak{E}_A}{\partial t}$, und deshalb wird

$$\frac{F(t)}{k} = i = \frac{1}{k} \frac{\partial E_A}{\partial t}. \tag{8}$$

Wird aber (5) von 0 bis $D$ integriert, so ergibt sich

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -k \cdot \int_0^D n v \, \mathrm{d}x + D F(t) \tag{9}$$

und da $\partial U / \partial t = 0$, so wird

$$F(t) = \frac{k}{D} \int_0^D n v \cdot \mathrm{d}x. \tag{10}$$

Bei konstantem $U$ ist also $F(t)$ auch gleich dem mittleren Trägerstrom.

Aus (10) folgt, daß $E$ an keiner Stelle negativ werden kann. Wir dürfen nämlich wegen Bedingung 4. zunächst überall ein positives $E$ annehmen und da ja $v$ mit $E$ gleiches Vorzeichen hat, $n$ aber nur positiv sein kann, so ist nach (10) $F(t)$ zunächst auch positiv. Wird aber $E$ sehr klein, so wird für die betreffende Stelle in (5) das Glied $nvk$ ebenfalls sehr klein und so wird in diesem Falle $\partial E / \partial t$ sicher mit $F(t)$ positiv und $E$ kann deshalb niemals und nirgends sein Vorzeichen wechseln. Dies gilt aber auch, wie man zeigen kann, wenn man positive Beweglichkeit zuläßt, solange nur Anode und Kathode nicht vertauscht werden. D. h. also: Behalten die Elektroden ihr Vorzeichen, so kann, ganz gleich wie die sonstigen Nebenbedingungen verlaufen, das Feld niemals und nirgends sein Vorzeichen wechseln. Diese Überlegungen gelten somit auch für den stationären Zustand.

Zunächst ist festzustellen, bei welcher Stellung der Lawinenfront die Feldverzerrung durch Raumladung überhaupt merklich wird.

Zu diesem Zweck integrieren wir (1) und (5), wobei wir annehmen, daß $\alpha$ und $v$ konstant sind, da ja die Feldverzerrung zunächst vernachlässigbar sei. Mit der Bedingung, daß $E_A = E_B$ bleiben soll[1]), ergibt sich das Maximum der Feldabweichung an der Stelle $x = vt - 1/\alpha$ zu

$$(E_B - E)_{\max} = \frac{k J_K e^{\alpha v t - 1}}{\alpha v} \cdot [\alpha = \alpha(E_B);\ v = r \cdot E_B]. \tag{11}$$

[1]) Daß wir mit der Bedingung $E_A = E_B$ gegenüber der physikalisch richtigen Bedingung $\int_0^D E \, \mathrm{d}x = U$ für den betrachteten Bereich (kaum ausgebildete Feldverzerrung) einen vernachlässigbaren Fehler begehen, wird weiter unten gezeigt. Hingegen würde die Benutzung der Bedingung IV keine einfache Formel mehr für diejenige Frontstelle liefern, bei der die Feldverzerrung beachtlich wird.

Fig. 3 zeigt, daß wir $(E_B - E)_{max}$ mit unserer Bedingung (Kurve I) gegenüber Bedingung 4. (Kurve II) sicher nicht unterschätzt haben. Geben wir noch an, daß $(E_B - E)_{max} \leqq \frac{E_B}{M}$ ($M$ z. B. $= 10$) die zulässige Grenze für das Nichtbeachten der Feldverzerrung sein soll, so ergibt sich aus (11) für das größte, bei Nichtberücksichtigung der Feldverzerrung zulässige $s$ (mit $s_z$ bezeichnet)

$$vt = s_z = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{E_B \alpha v e}{J_K M k} \quad (e = 2{,}71\ldots),$$

$$s_z = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{E_B \alpha v \cdot 2.4 \cdot 10^{-10}}{J_K M} . \tag{12}$$

Für $s > s_z$ müssen wir $\alpha$ und $v$ als mit $E$ veränderlich betrachten. In Fig. 4 sind die $s_z$-Werte nach (12) in Abhängigkeit von $E_B$ und $J_K$ dargestellt, wobei $M = 10$ gesetzt ist.

Es hat natürlich nur $s_z > \frac{1}{\alpha}$ einen Sinn, weil dann erst ein Maximum eintreten kann.

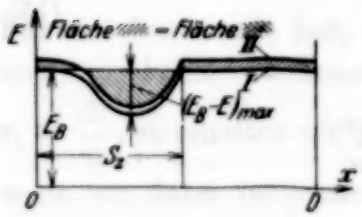



Fig. 3.

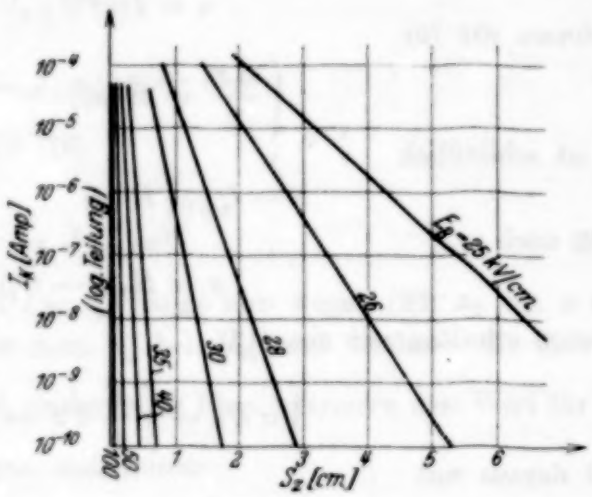



Fig. 4.

Wir kommen jetzt zu unserer eigentlichen Aufgabe, der graphischen Untersuchung von (1) und (5) für Zeiten, in denen $s > s_z$ ist.

Der wechselseitige Einfluß von Feld und Elektronenstrom ($nv$) kann nun folgendermaßen berücksichtigt werden.

Es sei uns zur Zeit $t = t_1$ die $nv$- und $E$-Kurve gegeben. Dann denken wir die $E$-Kurve konstant und untersuchen mit dieser die Weiterentwicklung von $nv$ bis $t = t_2$ ($t_2 - t_1$ ein entsprechend kleines Zeitintervall). Aus der nun für $t = t_2$ vorhandenen $nv$-Verteilung bestimmen wir dann das Feld für $t = t_2$. Jetzt brauchen wir nur noch, da ja $v = rE$, den Einfluß der Feldänderung auf die $nv$-Verteilung zu berücksichtigen und haben dann die $nv$- und $E$-Kurve zur Zeit $t = t_2$. Das Gleiche machen wir für $t = t_3$.

Aus (1) folgt:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial x} v + \frac{\partial v}{\partial x} n - n v \alpha = 0$$

und

$$\alpha = \alpha(E) = \alpha(f(x)); \quad r = rE = rf(x).$$

(1) kann nun geschrieben werden

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial x} v - n(v\alpha - v') = 0, \quad v' = \frac{\partial v}{\partial x},$$

also folgern die charakteristischen Gleichungen

$$\mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}x}{v} = \frac{\mathrm{d}n}{n(\alpha v - v')} \tag{13}$$

und daraus

$$t = \int \frac{\mathrm{d}x}{v} + C_1.$$

Nehmen wir für

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{v} = H(x),$$

so ist schließlich

$$t - C_1 = H(x) \tag{14}$$

oder auch

$$x = H_1(t - C_1). \tag{15}$$

Ebenso erhalten wir aus (13)

$$\int \alpha \, \mathrm{d}x - \int \frac{v'}{v} \mathrm{d}x = \int \frac{\mathrm{d}n}{n}$$

und daraus mit

$$\int \alpha \, dx = G(x) \tag{16}$$

$$G(x) - \ln v = \ln n - \ln C_2$$

oder endlich

$$nv = C_2 \cdot e^{G(x)}. \tag{17}$$

Als Nebenbedingung zur Fortschaffung von $C_1$ und $C_2$ haben wir, da für $t = t_1$ die $nv$-Verteilung ($nv = J(x)$) bekannt ist, $nv = J(x)$. Wegen $t = t_1$ wird aus (15)

$$x = H_1(t_1 - C_1) \tag{18}$$

und da die $nv$-Verteilung für $t = t_1$ mit $nv = J(x)$ festgesetzt ist, wird aus (17)

$$J(x) = e^{G(x)} \cdot C_2,$$

oder mit (18)

$$J[H_1(t_1 - C_1)] = e^{G[H_1(t_1 - C_1)]} \cdot C_2.$$

Damit haben wir eine Beziehung zwischen $C_1$ und $C_2$. Wenn wir in dieser wieder $C_1$ und $C_2$ durch die Werte aus (14) und (17) ersetzen, so erhalten wir für $nv$ zur Zeit $t > t_1$

$$nv = J\left[H_1\left(t_1 - t + H(x)\right)\right] e^{G(x) - G\left[H_1\left(t_1 - t + H(x)\right)\right]}. \tag{19}$$

Wir können (19) anschaulicher gestalten, wenn wir eine neue Veränderliche $x_1$ einführen und sie mit $x$ und $t$ folgendermaßen verknüpfen[1])

$$t - t_1 = \int_{x_1}^{x} \frac{\mathrm{d}x}{v} = H(x) - H(x_1). \tag{20}$$

Dann wird aus (19)

$$nv = J\left[H_1\left(H(x_1)\right)\right] e^{G(x) - G\left[H_1\left(H(x_1)\right)\right]}. \tag{21}$$

oder wegen (14) und (15)

$$H_1\left(H(x)\right) = x$$

und so wird aus (21)

$$nv = J(x_1)\, e^{G(x) - G(x_1)}.$$

Daraus ergibt sich endlich mit (16)

$$nv = J(x_1)\, e^{\int_{x_1}^{x} \alpha \,\mathrm{d}x}. \tag{22}$$

Für eine bestimmte Zeit, z. B. $t = t_2$, hängt nun wegen (20) $x_1$ von $x$ ab und umgekehrt. Nehmen wir nun $x_1$ beliebig und zeichnen die Kurve $v_1 = \frac{1}{v}$, so erhalten wir durch probeweises Planimetrieren den Wert für $x$, wenn wir dabei berücksichtigen, daß immer

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\mathrm{d}x}{v} = t_2 - t_1, \quad \int_{x_2}^{x_3} \frac{\mathrm{d}x}{v} = t_3 - t_2 \text{ usw.}$$

[1]) Der Einführung von $x_1$ liegt eine substantielle Betrachtungsweise zugrunde. Wir fassen zur Zeit $t = t_1$ die Elektronenschicht an einer bestimmten Stelle ($x_1$) ins Auge und beobachten, an welcher Stelle ($x$) sich diese Schicht für $t > t_1$ befindet und wie sich dabei die Ladung in dieser Schicht verändert hat. Die Änderung der negativen Ladung einer Schicht, die wir auf ihrer Wanderung verfolgen, wobei wir aber den Abstand der Begrenzungsflächen der Schicht konstant lassen, wird herbeigeführt erstens durch Vermehrung bei Stoßionisation und zweitens, wenn die Elektronen einem nicht homogenen Feld ihre Geschwindigkeit verdanken. Denn steigt das Feld in der Fortbewegungsrichtung, so steigt die Geschwindigkeit dauernd. Die Ladung wird auseinandergezogen, fällt aber das Feld, so drängen sich die Elektronen zusammen, die Ladungsdichte wird vergrößert.

also für den gleichen Schritt konstant sein muß. $\int_{x_1}^{x_2} \alpha \, dx$ erhalten wir dann ganz einfach durch Auftragen der $\alpha$-Werte und planimetrieren zwischen $x_1$ und $x_2$ (Fig. 5).

Bisher wurde der Verlauf von $nv$ bei zeitlich konstantem Feld behandelt.

Nun müssen wir die Änderung des Feldes für zeitlich konstantes $nv$ betrachten. Dazu benutzen wir (5), die einer einfachen graphischen Integration zugänglich ist: denn für eine bestimmte Stelle $x$ sind alle Glieder nur Funktionen von $t$. Wir schreiben also (5)

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = -nvk + F(t)$$

oder

$$\Delta E = -nvk\,\Delta t + F(t)\,\Delta t. \qquad (23)$$

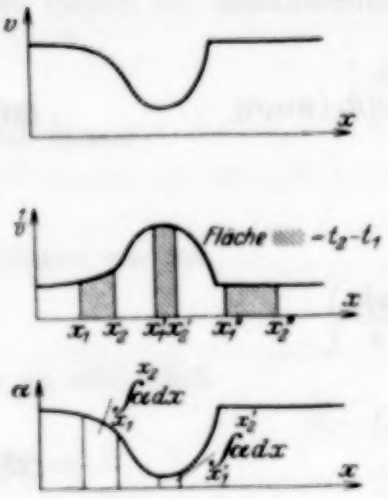



Fig. 5.

In Gleichung (23) ist uns zunächst nur $nv$ aus (22) bekannt. $\Delta t = t_2 - t_1$ haben wir durch Wahl festgesetzt. Wir brauchen also noch $F(t)$[1]) und das ergibt sich aus (10) und unserer neuen $nv$-Verteilung.

Wir haben, um dieses Ergebnis zu erhalten, $nv$ konstant gelassen und daraus ein neues Feld berechnet. Mit dem Feld hat sich aber auch das $v$ in $nv$ geändert. Da aber die Dichte ($n$) der Elektronen inzwischen konstant geblieben sein soll, so muß nachträglich folgende Korrektur angebracht werden und zwar wegen (4):

$$\frac{nv_1}{nv_2} = \frac{E}{E + \Delta E}, \qquad (24)$$

wenn wir mit $nv_1$ und $nv_2$ den Strom vor bzw. nach der Änderung von $E$ bezeichnen.

Unsere Überlegungen verlieren aber ihre Gültigkeit für die Front. Dort erleiden nämlich die Differentialquotienten der Feldstärke und des Stromes (ebenso der Elektronendichte $n$) Sprünge.

---

[1]) $F(t)$ hat die Aufgabe, die Bedingung IV zu erhalten. Man könnte also auch bei entsprechend kleinem $t_2 - t_1$ in (23) $F(t)$ zunächst unberücksichtigt lassen und dann nachträglich durch Verschieben der Nullinie der Feldstärke Bedingung IV wieder herstellen. $F(t)$ ist aber nach (10) auch mit dem mittleren Trägerstrom verknüpft und kann aus diesem ohne weiteres angegeben werden.

Zunächst ist bekannt, da $p$ an der Front verschwindet, daß an der Stelle $x = s$ nach (3) sein muß

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_s \underset{x \to s}{=} n_s k = a. \tag{25}$$

Jetzt untersuchen wir die Entwicklung von $n$ in der Front von der Stelle $s_1$ bis $s_2$, wobei $s_1$ und $s_2$ die Frontlage für $t_1$ bzw. $t_2$ bezeichnen möge. Dabei soll das Feld mit der Front derart mitlaufen, daß in der Front für den betrachteten Bereich die gleiche Feldstärke $E_{s_1}$ wie in $s_1$ herrsche und $(\partial E/\partial x)_s$ bei der Wanderung gleich bleibe dem Wert an der Stelle $s_1$, also gegeben sei aus (25) durch den Wert $n_{s_1}$. Außerdem gilt für diesen Bereich wegen obiger Festsetzung

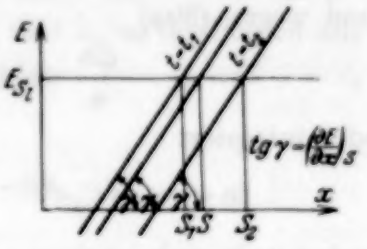


Fig. 6.

$$s - s_1 = (t - t_1)\, v_{s_1} = (t - t_1)\, r E_{s_1} \quad (t_1 < t < t_2). \tag{26}$$

Unberücksichtigt bleibt also hier[1]), daß sich $E_s$ und ebenso $n_s$ dauernd während der Wanderung ändert und damit wegen (25) auch $(\partial E/\partial x)_s$ sich ändert (Fig. 6).

Die Gleichung der Feldstärke für Punkte nahe der Front lautet also:

$$E = E_{s_1} + a\,[(x - s_1) - v_{s_1} \cdot (t - t_1)]. \tag{27}$$

Multiplizieren wir (27) mit $r$ und setzen $ar = b$, so haben wir

$$v = b\,(x - s_1) + v_{s_1} - b v_{s_1}\,(t - t_1). \tag{28}$$

Um nun den Verlauf von $nv$ bzw. $n$ an der Front zu erhalten, integrieren wir (1), in der aber diesmal $v$ durch (29a) bestimmt ist. Da $\frac{\partial v}{\partial x} = b$, so lautet (1)

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial x}\, v - n\,(v\alpha - b) = 0,$$

also folgen die Charakteristikengleichungen

$$\mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}x}{v} = \frac{\mathrm{d}n}{n\,(v\alpha - b)} \tag{29}$$

und daraus

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = v = b\,(x - s_1) + v_{s_1} - b v_{s_1}\,(t - t_1)$$

[1]) Das heißt natürlich nur während eines Schrittes, also z. B. zwischen $t_1$ und $t_2$.

oder integriert

$$x - s_1 = C_1 e^{b(t-t_1)} + v_{s_1}(t - t_1). \tag{30}$$

Aus (28) und (30) ergibt sich dann

$$v = C_1 b e^{b(t-t_1)} + v_{s_1}. \tag{30a}$$

Weiterhin folgt aus (29)

$$\frac{\mathrm{d}n}{n} = \mathrm{d}t(v\alpha - b)$$

und wegen (30a)

$$\frac{\mathrm{d}n}{n} = \mathrm{d}t\,\alpha(C_1 b e^{b(t-t_1)} + v_{s_1}) - \mathrm{d}t\,b$$

oder integriert

$$\ln n = \alpha\left(C_1 e^{b(t-t_1)} + v_{s_1}(t - t_1)\right) - b(t - t_1) + \ln C_2$$

und mit Berücksichtigung von (30)

$$n = C_2 e^{\alpha(x-s_1) - b(t-t_1)}. \tag{31}$$

Um nun die spezielle Lösung zu finden, müssen wir von den Nebenbedingungen ausgehen. Wir wollen wissen, wie groß $n_s$ für $t_2$ geworden ist und kennen seinen Wert für $t_1$. Was für einen Wert $n$ an der Stelle $s_1$ für beliebiges $t$ annimmt, ist für den Wert $n_{s_2}$ ($n_{s_2}$ ist derjenige Frontwert, den $n_s$ für $t = t_2$ erhält) ganz gleichgültig. Denn die Front, die zur Zeit $t_1$ in $s_1$ war, ist zur Zeit $t_2$ in $s_2$. Deshalb ist für die Schicht in $s_2$ zur Zeit $t_2$ nur die Ladungsdichte von Bedeutung, die in $s_1$ zur Zeit $t_1$ herrschte. Der Einfachheit halber wählen wir $n$ an der Stelle $s_1$ so, daß es stets den Wert $n_{s_1}$ (der zwar in Wirklichkeit nur für $t = t_1$ vorhanden ist) beibehält. Also haben wir zur Beseitigung von $C_1$ und $C_2$ in (30) und (31) die beiden weiteren Gleichungen

$$x = s_1 \quad \text{und} \quad n = n_{s_1}.$$

Aus diesen vier Gleichungen wollen wir nun eine Beziehung zwischen $C_1$ und $C_2$ allein gewinnen. Es ist wegen (30) und $x = s_1$

$$C = C_1 e^{b(t-t_1)} + v_{s_1}(t - t_1) \tag{31a}$$

und wegen (31), $x = s_1$ und $n = n_{s_1}$

$$n_{s_1} = C_2 e^{-b(t-t_1)}. \tag{31b}$$

Aus (31b) ergibt sich dann

$$t - t_1 = \frac{1}{b} \ln \frac{C_2}{n_{s_1}}$$

und daraus und aus (31a)

$$t - t_1 = -\frac{C_1 C_2}{n_{s_1} v_{s_1}}$$

und somit endlich

$$\frac{1}{b} \ln \frac{C_2}{n_{s_1}} = -\frac{C_1 C_2}{n_{s_1} v_{s_1}}. \tag{31c}$$

Um die endgültige Gleichung zu erhalten, müssen wir in (31c) die Werte $C_1$ und $C_2$ aus (30) und (31) einsetzen. Da wir aber nicht den $n$-Wert für beliebiges $x$ und $t$ wissen wollen, sondern nur für $t_2$ und $s_2$, so ergibt sich aus (30) mit Berücksichtigung von (26), weil dann darin $x = s_2$ und $t = t_2$ gesetzt wird,

$$C_1 = 0$$

und deshalb aus (31c)

$$\frac{C_2}{n_{s_1}} = 1.$$

Nehmen wir darin für $C_2$ den Wert aus (31), wobei wieder nur die speziellen Werte $x = s_2$ und $t = t_2$ in Frage kommen, so wird dann

$$n_{s_2} = n_{s_1} e^{\alpha (s_2 - s_1) - b (t_2 - t_1)}. \tag{32}$$

Bedenkt man weiterhin, daß, wie festgesetzt, $v_{s_1} = v_{s_2}$ ist, und benutzt außerdem noch (26), so wird aus (32)

$$(n v)_{s_2} = (n v)_{s_1} e^{(s_2 - s_1)\left(\alpha - \frac{b}{v_{s_1}}\right)}. \tag{33}$$

Wir haben bei dieser Lösung $b$ als konstant vorausgesetzt. Es ändert sich aber, was jetzt nachträglich noch einmal festgestellt wird und was bei der Gewinnung von (33) nicht berücksichtigt wurde, nach (25) $b$ mit dem Frontwert $n_s$; $b = r \cdot n_s \cdot k$. Eine genaue Berücksichtigung dieser Tatsache wäre sehr schwierig. Wir bescheiden uns deshalb mit der Feststellung, daß $n_s$ nur solange wachsen kann (bei konstantem $E_s$), bis wegen gleichzeitigem Wachsen von $b$ der Exponent in (33) verschwinden würde. Es gilt also immer die Beziehung

$$\alpha > \frac{b}{v_{s_1}} \tag{34}$$

oder wegen der Beziehung zwischen $b$ und $n_s$

$$r n_s k < \alpha v_{s_1}$$

und daraus für $s = s_2$

$$n_{s_2} < \frac{\alpha E_{s_1}}{k} \qquad (\alpha = \alpha(E_{s_1})). \tag{35}$$

Jetzt können wir unsere $E$- und $nv$-Kurve von der Kathode bis zur Front bestimmen.

Für $t = t_2$ können wir bis zur vorhergehenden Front, das ist $s = s_1$, unsere frühere Methode anwenden und erhalten bis ebendahin die Kurven für $t = t_2$. Für die Front selbst mußten wir besondere Überlegungen anstellen, deren Ergebnis (33) war. Diese Gleichung liefert $nv$ für die neue Front. Wir haben also (Fig. 7) für das letzte Stück der $nv\,(E)$-Kurve nun die Punkte $Q_1$, $Q_2$ ($P_1$, $P_2$). Das übrige des Stückes $s_1 s_2$ ist unbestimmt. $P_1$ wurde wie $Q_1$ aus den Kurven I nach der früheren Methode konstruiert. $P_2$ entspricht einfach $E_{A_2}$ und damit $E_{s_2}$. Aus (7) ergibt sich

$$\Delta E_s = F(t)\,\Delta t$$

und daraus, weil $\Delta E_s = E_{s_2} - E_{s_1}$:

$$E_{s_2} = F(t)\,\Delta t + E_{s_1}, \tag{36}$$

wobei $F(t)$ durch (10) bestimmt wird. Allerdings steht uns für das Integral in (10) nur die $nv$-Kurve I zur Verfügung. Machen wir aber $s_2 - s_1$ oder damit $\Delta t$ klein genug, so unterscheiden sich die $F(t)$-Werte für I und II nur um vernachlässigbar kleine Werte. Das Stück $P_1 P_2$ ($Q_1 Q_2$) erhalten wir nun dadurch, daß wir die beiden Punkte durch eine Gerade verbinden oder besser eine Kurve derart durchlegen, daß diese in die II-Kurve in $P_1$ ($Q_1$) ohne Knick übergeht. Dies ist natürlich nur zulässig, wenn $\Delta t$ entsprechend klein gewählt wird.

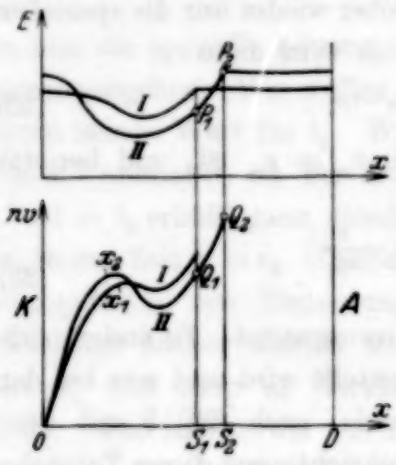


Fig. 7.

Zum Abschluß dieser Betrachtungen wollen wir nun noch einmal kurz an einem Beispiel die verwendete Methode besprechen.

Es soll uns also zunächst gegeben sein, $E_B$, $J_K$ und $D$. Dann stellen wir zunächst nach (12) bzw. Fig. 4 fest, wann eine beachtliche Feldverzerrung auftritt ($s_2$). Von da ab wenden wir nun unsere Methode an. Diese habe uns nach entsprechend vielen Schritten zu den Kurven I geführt (Fig. 7). Die Zeit ihres Bestehens sei wieder mit $t_1$ bezeichnet. Wir bestimmen nun die Kurven II.

Zuerst geben wir uns die Größe des vorzunehmenden Schrittes durch Festsetzung von $s_2$. Daraus und aus dem gegebenen $s_1$ erhalten wir $\Delta t$ durch (26)

$$\Delta t = \frac{s_2 - s_1}{8{,}33 \cdot 10^5 \cdot E_{s_1}},$$

wobei natürlich die Änderung der Frontfeldstärke von $t_1$ bis $t_2$ unbeachtet bleibt.

Dann behandeln wir die $nv$-Kurve II bis $s_1$. Wir zeichnen (Fig. 5) zur $E$-Kurve I die Kurve $1/E$ oder $1/v$ in einem möglichst zweckmäßigen Maßstab. Wir müssen nun wissen, wie weit zur Zeit $t = t_2$ die Schicht des Elektronenstromes eines bestimmten Punktes der Kurve I gekommen ist und wie sich dabei $nv$ vermehrt oder vermindert hat. Dann haben wir aus diesem Punkt der $nv$-Kurve I einen Punkt der $nv$-Kurve II gewonnen. Diese Frage beantworten wir mit (22), wo $x_1$ ($x_2$) die Lage dieses Punktes in der $nv$-Kurve I (II) bedeutet. $x_2$ bekommen wir aus (20); denn wir brauchen nur in unserer reziproken $E$-Kurve I z. B. rechts von der Front festzustellen, wie groß die Fläche zwischen $x_1''$ und $x_2''$ ist, wobei hier besonders einfach $x_2'' - x_1'' = s_2 - s_1$ gilt. Ebenso groß muß die entsprechende Fläche zwischen $x_1$ und $x_2$ an allen anderen Stellen der reziproken $E$-Kurve sein. Wenn wir uns dann ein beliebiges $x_1$ geben, so erhalten wir $x_2$ am einfachsten durch Schätzen und nachträgliches Prüfen mit dem Planimeter. Jetzt tragen wir noch (Fig. 5) die Größe von $\alpha$ der $E$-Kurve I entsprechend auf und erhalten für jedes beliebige $x_1$ das bestimmte Integral $\int_{x_1}^{x_2} \alpha \, \mathrm{d}x$ ebenfalls durch Planimetrieren. Damit haben wir nach (22) den Strom $nv$ in $x_2$ aus seinem Wert in $x_1$ ermittelt. Durch die Wahl entsprechend vieler $x_1$-Punkte erhalten wir gleichviele $x_2$-Punkte und können somit die $nv$-Kurve II bestimmen.

Entsprechend erhalten wir die $E$-Kurve II durch (23), wobei wir $F(t)$ am einfachsten zunächst schätzen und dann nachträglich durch Planimetrieren der $E$-Kurve II feststellen, ob $\int_0^D E \, \mathrm{d}x = U$ erhalten geblieben ist. Das Integral $\int_0^x nv \, \mathrm{d}x$ ist nämlich praktisch nicht so leicht zu ermitteln, weil $nv$ zweckmäßig auf logarithmischem Papier aufgetragen wird. Wegen der Änderung des Feldes muß nun an $nv$ nochmals eine Korrektur angebracht werden, die durch (24) vorgeschrieben wird.

Außerdem wird durch (33) $nv$ für die neue Front bestimmt. $E_{s_2}$ hat sich schon dadurch ergeben, daß wir, wie oben angegeben, $F(t)\,\Delta t$ durch Schätzen ermittelten.

Wir sind also so weit, daß wir mit dem nächsten Schritt beginnen können.

Bei größeren Schritten ist noch folgendes zu bemerken. Ist $nv$ an irgendeiner Stelle sehr groß, so kann es vorkommen, daß bei entsprechend

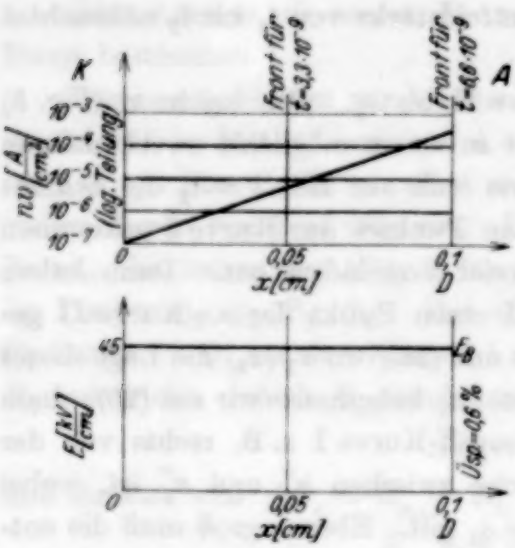



Fig. 8 (1. Fall).

großem $\Delta t$ das Produkt $nvk\Delta t$ und damit wegen (23) $-\Delta E$ sehr groß wird und möglicherweise $E + \Delta E$ einen negativen Wert annimmt. In diesem Fall ist es besser, die Korrektur durch (24) gleich bei (23) mit zu berücksichtigen.

*III.* Die Integrationsmethode wurde auf vier Fälle angewendet. In den Fig. 8 bis 11 sind die Ergebnisse dieser vier Fälle dargestellt. Die Daten sind folgende:

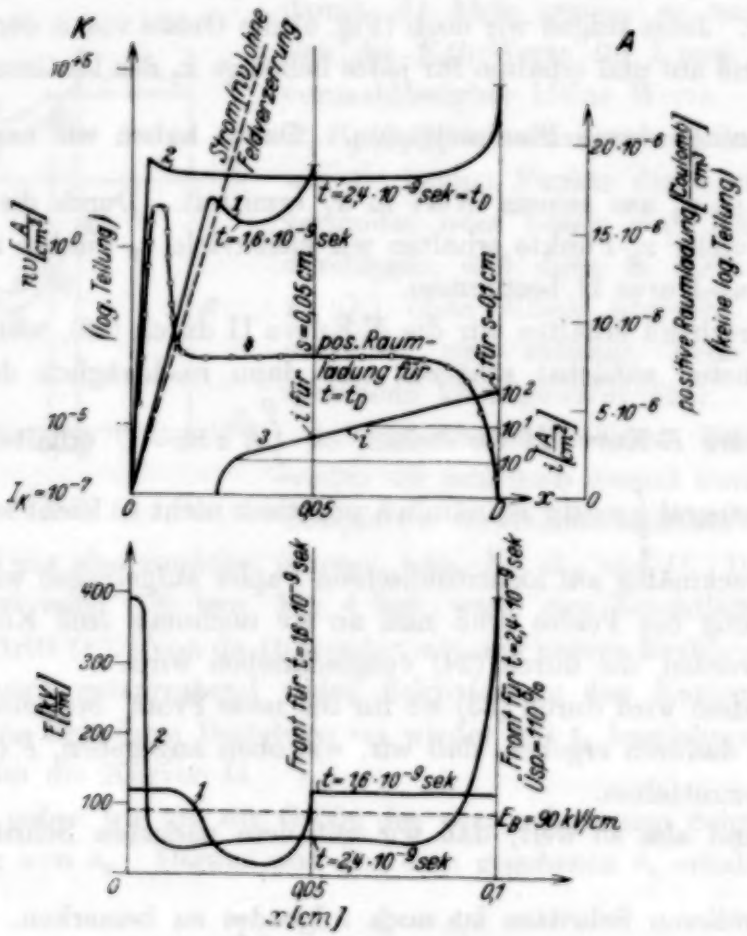



Fig. 9 (2. Fall).

*Zu den vier Fällen* (Fig. 8 bis 11). Die Zeichnungen wurden im Format 50 cm auf 50 cm ausgeführt und sind hier maßstäblich verkleinert wiedergegeben. Es wurden überall zehn Schritte verwendet. Wegen der Übersichtlichkeit wurden nur zwei Schritte eingetragen, nämlich der (Kurve 1), bei dem sich die Front in der Mitte zwischen Anode und Kathode, und ein zweiter (Kurve 2), bei dem sie sich an der Anode befindet[1]). Wie der Elektronenstrom ohne Berücksichtigung der Raumladung und der damit verbundenen Feldverzerrung verlaufen würde, ist gestrichelt eingetragen. Im ersten Fall fällt diese gerade mit dem wirklichen Stromverlauf zusammen, da hier im betrachteten Zeitraum tatsächlich noch keine Feldverzerrung aufgetreten ist. Der vierte Fall wurde weniger genau integriert wie die anderen. — Der außerhalb der Platten fließende Ohmsche Strom $i$ (Kurve 3) ist in Abhängigkeit von der Frontstellung bei der er fließt, aufgetragen, der Maßstab für $i$ ist rechts (für $x = D$) logarithmisch eingetragen.

[1]) Kurve 1 bedeutet also die $nv$- bzw. $E$-Verteilung für die Zeit, bei der $s = D/2$ ist (die Zeit ist in der Zeichnung eingetragen). Kurve 2 gilt entsprechend für $s = D$. Kurve 4 ist die Verteilung der positiven Raumladung, überschlagsweise aus $nv$ und $E$ (Kurve 2) gewonnen. Kurve 4 gehört ebenfalls zur Frontstellung $s = D$. Der Maßstab ist (nicht logarithmisch) ganz rechts eingetragen.

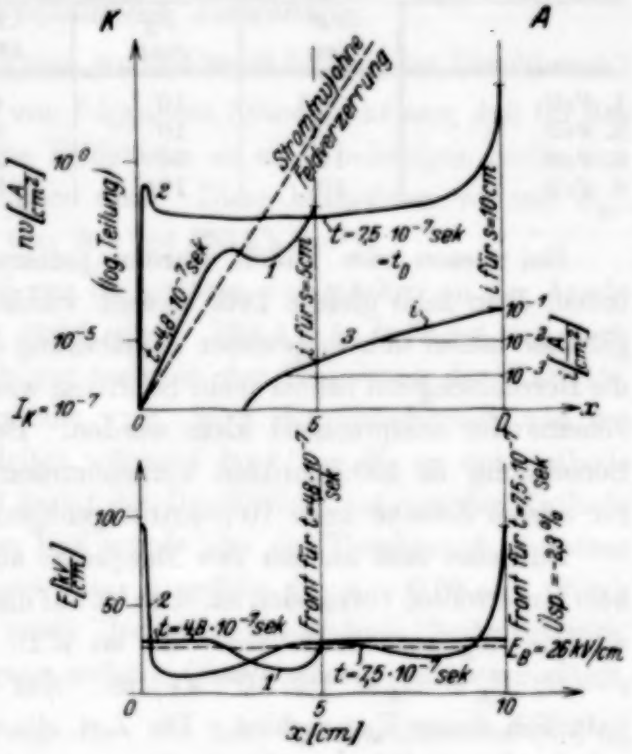



Fig. 10 (3. Fall).

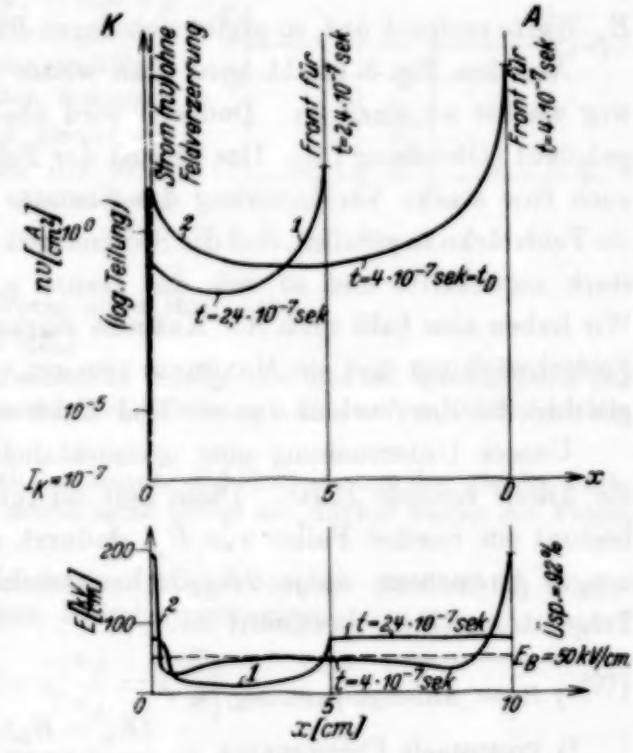



Fig. 11 (4. Fall).

| | $D$ cm | $J_K$ Amp. | $E_B$ kV/cm | $E_0$ [1] kV/cm | $\ddot{U}sp$ [2] % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Fall . . . . | 0,1 | $10^{-7}$ | 45 | 44,7 | 0,6 |
| 2. Fall . . . . | 0,1 | $10^{-7}$ | 90 | 44,7 | 110 |
| 3. Fall . . . . | 10 | $10^{-7}$ | 26 | 26,6 | — 2,3 |
| 4. Fall . . . . | 10 | $10^{-7}$ | 50 | 26,6 | 92 |

Bei diesen vier Fällen wurden jedesmal zehn Schritte verwendet, indem $D$ in zehn gleiche Teile geteilt wurde. Die Fehlergrenzen der Ergebnisse lassen sich in gewisser Annäherung dadurch bestimmen, daß man die Berechnung mit immer mehr Schritten wiederholt, bis die Abweichungen voneinander entsprechend klein werden. Bei dem ersten Fall wurde die Berechnung in 100 Schritten vorgenommen und dabei festgestellt, daß für unsere Zwecke auch 10 Schritte genügen.

Zunächst fällt an den vier Beispielen auf, daß zwischen $E_A$ und $E_K$ kein Unterschied vorhanden ist. Das ist auf die geringe Größe von $J_K - t \cdot K = E_A - E_K$ zurückzuführen. So ist z. B. für den dritten Fall, wenn $s = D$, $E_A - E_K < 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ kV/cm. Auf der Zeichnung verschwindet natürlich dieser Unterschied. Die Zeit, die verstrichen ist, bis die Front die Stelle $s$ erreicht hat, wird ermittelt durch $t = \frac{1}{r} \int_0^s \frac{\mathrm{d}x}{E_A}$. Trägt man die $E_A$-Werte reziprok auf, so ergibt sich durch Planimetrierung ohne weiteres $t$.

Aus den Fig. 8 bis 11 sieht man weiter folgendes. Von der Kathode weg wächst $nv$ stark an. Dadurch wird aber die Feldstärke stark herabgedrückt [Gleichung (5)]. Das Sinken der Feldstärke bringt aber nach (24) auch eine starke Verkleinerung des Stromes $nv$ mit sich. Schließlich ist die Feldstärke so gefallen, daß die Stoßionisation hier gegenüber der Kathode stark zurücktritt und so sich das Ganze in gewissen Grenzen abspielt. Wir haben also bald nach der Kathode starkes Ansteigen von $nv$, dadurch Feldschwächung und ein Maximum von $nv$. Darauf folgt verhältnismäßig gleichbleibender Verlauf von $nv$ und $E$ bis ein Stück vor der Front.

Unsere Untersuchung ging grundsätzlich nur so weit, bis die Front die Anode erreicht hatte. Diese Zeit sei mit $t_D$ bezeichnet. Für $t \geqq t_D$ beginnt ein rasches Fallen von $E_A$, dadurch erfährt $E_K$ aber kein sprungartiges Anwachsen, da ja $\partial E_K / \partial t$ hauptsächlich nur durch den mittleren Trägerstrom ($F(t)$) bestimmt ist.

---

[1]) $E_0$ = Anfangsspannung/$D$.

[2]) Prozentuale Überspannung $= \frac{(E_B - E_D) \cdot D}{E_0 \cdot D} \cdot 100 = \frac{(E_B - E_D) \cdot 100}{E}$.

Nun kommen wir zur physikalischen Auswertung.

Vor allem interessiert die Frage, wo und wann beginnt der Durchbruch?

Wir behandeln die Frage von folgendem Standpunkt aus, daß für das Eintreten des Durchbruches die Feldstärke an einer beliebigen Stelle eine gewisse Größe überschritten haben muß. Diese bezeichnen wir mit $E_{br}$. Sie hat eine Größenordnung von 200 bis 300 kV/cm[1]).

Für $t < t_D$ treten nun bei uns die größten Feldstärken an der Anode und Kathode auf, die nahezu gleich sind. Für $t > t_D$ befindet sich nach Obigem die größte Feldstärke nur mehr in der Umgebung der Kathode. Wenn also $E_{br}$ für $t < t_D$ erreicht wird, wird der Durchbruch von der Kathode und Anode aus eingeleitet, während für $t > t_D$ $E_{br}$ an der Kathode allein zuerst erreicht wird und damit der Durchbruch nur von der Kathode ausgehen kann. Beim zweiten Fall würde also der Durchbruch einsetzen für $t < t_D$ ($t_{br} = 2{,}4 \cdot 10^{-9}$) und zwar ungefähr für $s = 0{,}08$ cm. Nach dieser Zeit wird natürlich unser Integrationsverfahren bedeutungslos, weil dann der Vorgang nach ganz anderen (thermischen) Gesetzen verläuft.

Für die Lösung unserer Frage über die Zeit des Durchbruches ($t_{br}$) im Bereich $t_{br} < t_D$ wäre es bequem, wenn wir aus den angeführten vier Fällen eine empirische Näherungsformel angeben könnten, die $E_A$ und damit $E_K$ (weil ja in diesem Bereich $E_A$ nahezu gleich $E_K$ ist) in Abhängigkeit von $E_B$, $D$ und $J_K$ als Konstante und $s$ als Variable ergibt.

Zu einer solchen größenorduungsmäßigen Formel kann man folgendermaßen kommen.

Zunächst nehmen wir auf Grund der Erfahrung bei den vier Fällen die Feldverteilung gemäß Fig. 12 an. Dabei wird folgendes vorausgesetzt:

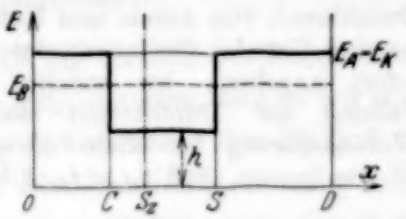


Fig. 12.

a) $E_A = E_K$.

b) Die Feldverzerrung in Form eines Rechtecks.

c) $h$ proportional $E_A$, $h = qE_A$.

d) $c$ ist der Ort, wo die Feldstärke infolge des starken Anwachsens des Elektronenstromes stark zu fallen beginnt. Dabei soll sich $nv$ von 0 bis $c$ mit der Feldstärke $E_A$ entwickeln.

Infolge d) ist nun $c$ dadurch bestimmt, daß dort immer der gleiche Elektronenstrom (eben der, welcher durch seine Größe ein starkes Fallen des Feldes herbeiführt) fließt.

Setzten wir nun einfachheitshalber in ganz grober Annäherung $\alpha$ proportional $E$, so wird nach einigen Zwischenrechnungen:

$$c = s_z \frac{\alpha_B}{\alpha_A} = s_z \frac{E_B}{E_A} \tag{37}$$

[1]) Nach L. B. Loeb (W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 131, 1930.)

und daraus ist nach Fig. 12:

$$E_A c + E_A q(s-c) + E_A(D-s) = U,$$

$$E_A = \frac{E_B(D - s_z(1-q))}{D - s(1-q)}, \quad [D \geq s \geq s_z], \tag{38}$$

wobei auf Grund der Erfahrung bei den ausgeführten Fällen ungefähr $q = 0{,}25$ gesetzt werden kann. $s_z$ ist wieder durch Fig. 4 bestimmt. Wird nun $E_A = E_{br}$, so setzt der Durchbruch ein und wir haben mit

$$\begin{aligned} E_A &= E_{br}, \\ B \,.\, E_B &= E_{br}, \qquad (B > 1), \\ Z \,.\, D &= s_z, \qquad (0 \leq Z < 1), \\ S_{br} \,.\, D &= s_{br}, \qquad (Z \leq S \leq 1). \end{aligned}$$

($s_{br}$ = Frontstellung bei Beginn des Durchbruchs) endlich aus Gleichung (38):

$$B = \frac{1 - 0{,}75\, Z}{1 - 0{,}75\, S_{br}}. \tag{39}$$

Für diesen Zusammenhang entwerfen wir wieder ein Schaubild (Fig. 13). Ist uns nun irgendein Fall durch $E_B$, $J_K$ und $D$ gegeben, so können wir sofort $B$ und aus Fig. 4 $s_z$ und damit $Z$ angeben. Dann tragen wir den durch $B$ und $Z$ gegebenen Punkt in Fig. 15 ein. Fällt nun dieser Punkt in die schraffierte Fläche, so würde $s > D$, damit $t > t_D$ sein und (39) hat keinen Sinn mehr. Der Durchschlag kann dann auf Grund der früheren Überlegungen (rasches Sinken von $E_A$) nur mehr von der Kathode aus beginnen (wenn er überhaupt zustande kommt). Befindet sich aber der Punkt in dem nicht schraffierten Gebiet, so setzt der Durchbruch von Anode und Kathode aus ein. Durch Einzeichnen von Kurven (es sind Gerade) für konstantes $S_{br}$ kann man dann aus der Lage des Punktes sofort angeben, bei welcher Frontstellung der Durchbruch stattfindet (Voraussetzung für diese Anwendung ist wie immer, daß $t_{br} < t_D$ gilt).

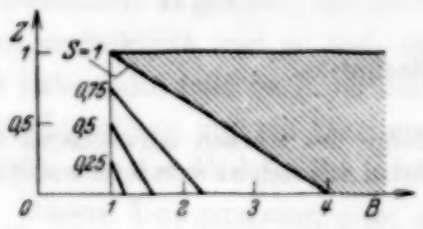



Fig. 13.

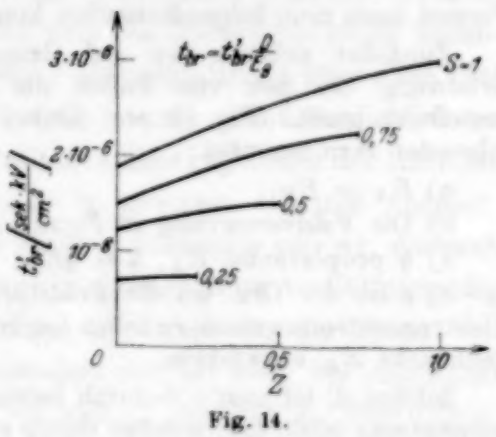



Fig. 14.

Jetzt ist für uns noch die Zeit des Durchbruchs ($t_{br}$) von Wichtigkeit. Nach einigen Zwischenrechnungen ergibt sich infolge der Frontgeschwindigkeit

$$t_{br} = \frac{1}{2r}\left(\frac{D}{E_B}\right) \cdot \frac{8 S_{br} - 3 S_{br}^2 - 3 Z^2}{4 - 3 Z}. \tag{40}$$

Setzen wir $\frac{D}{E_B} = R$ und zunächst $R = 1$, so läßt sich wieder ein Schaubild (Fig. 14) entwerfen. Durch Fig. 14 erhalten wir dann $t_{br}$, indem wir bilden:

$t_{br} = t'_{r}\left(\frac{D}{E_B}\right)$. Fig. 14 läßt sich natürlich nur verwenden, wenn Fig. 13 ergeben hat, daß für $s < D$ oder $S < 1$ der Durchbruch einsetzt. (Zur Probe wurde diese Methode auf die Berechnung des äußeren Stromes $i = \frac{\mathrm{d}E_A}{\mathrm{d}t}$ für $s = D$ angewendet und dabei eine entsprechende Übereinstimmung mit den graphischen Ergebnissen festgestellt.) Es folgt für unsere vier Fälle ($E_{br} = 250$ kV/cm):

1. Fall: Für $t = 1 \cdot 10^{-6}$ sec wird erst die Feldverzerrung merklich ($t_{br} \gg t_D$).

2. Fall: $t_{br} = 2{,}4 \cdot 10^{-9}$ sec. Die 250 kV/cm werden schon bei $S = 0{,}8$ erreicht.

3. Fall: $t_D = 7 \cdot 10^{-7}$ sec. Für $s = D$ ($S = 1$) wird $E_K$ ($= E_A$) $= 90$ kV/cm ($t_{br} > t_D$).

4. Fall: $t_D = 3 \cdot 10^{-7}$ sec. Für $s = D$ ($S = 1$) wird $E_K$ ($= E_A$) $= 190$ kV/cm ($t_{br} > t_D$).

Diese Zeiten sind für $r = 3{,}33 \cdot 10^{5}\left[\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{sec} \cdot \mathrm{kV}}\right]$ berechnet. Machen wir $r$ 10 mal so groß, so werden die Zeiten 10 mal so klein.

Auf die Möglichkeit des Zustandekommens eines Durchschlages unter den hier vorliegenden Verhältnissen hat schon früher W. O. Schumann[1]) auf Grund überschlägiger Betrachtungen hingewiesen.

Im Anschluß an unsere Überlegungen, die uns die Zeit des Durchbruchs in Abhängigkeit von $D$ und $E_B$ [Gleichung (40)] lieferten, wollen wir noch den Einfluß einer Änderung von $r$ und $J_K$ diskutieren. Der Einfluß der Änderung von $r$ läßt sich auf Grund einer Ähnlichkeitsbetrachtung leicht angeben und zwar verhalten sich die Zeiten umgekehrt proportional den verschiedenen $r$-Werten. Eine Vergrößerung von $r$ ergibt also eine Verkürzung der Zeit.

Die Änderung von $J_K$ allein drückt sich in den empirischen Formeln in einer Änderung von $s_z$ bzw. $Z$ aus und wird am besten durch Fig. 4 überblickt. Man sieht, daß eine Änderung von $J_K$ nur einen mäßigen Einfluß auf $Z$ und damit einen noch geringeren Einfluß auf $t_{br}$ hat. Nimmt man z. B. im vierten Fall für $J_K$ statt $10^{-7}$ nur $10^{-20}$ Amp., so wird $t_{br}$ kaum merklich verändert. $J_K$ verliert also besonders bei großem $D$ und großem $E_B$ seinen Einfluß auf $Z$. Unter diesen Umständen könnte es also möglich sein, daß selbst die geringsten bei Beginn der Untersuchung vorhandenen Raum-

[1]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 59, 139, 1930.

ladungen, auch wenn diese gegen $J_K$ verschwindend klein seien (wir haben ja gar keine angenommen), von bedeutendem Einfluß werden[1]).

Durch Vergleich der Beispiele 1 und 3 sieht man weiterhin, daß für den Durchbruch bei großem $D$ eine prozentual geringere Überspannung ausreicht als wie bei kleinem $D$. Beim ersten Fall ist die stationäre Durchbruchfeldstärke 44,7 kV/cm, und da wir $E_B = 45$ kV/cm nehmen, so ist die Überspannung etwa 0,5%, während beim dritten Fall unsere angenommene Feldstärke $E_B = 26$ kV/cm sogar unter der stationären Durchbruchfeldstärke (26,6 kV/cm) liegt[2]). Nach unserer Darstellung verkürzt

[1]) Ein besonderer Fall wird aus diesem Fragenkomplex herausgegriffen, wenn man aus der Kathode nicht einen dauernden Strom $J_K$ emittieren läßt, sondern nur eine einzige Elektronenschicht (Flächenladung). Dabei läßt sich ebenfalls wieder ein $s_z$ angeben, welches maßgebend die Feldverzerrung für das erstmalige Durchlaufen des Plattenabstandes beeinflußt. Daraus soll aber erst später in einer für sich geschlossenen Arbeit eingegangen werden.

[2]) Nach dem oben Ausgeführten würde bei noch so geringem $E_B$ (soweit nur dieses $E_B$ ein $\alpha > 0$ bedingt) und beliebig kleinem $J_K$ wenigstens für $t > t_D$ und damit auf alle Fälle an der Kathode $E_{br}$ erreicht werden. Wenn aber $E_B <$ Anfangsspannung/$D$ ist, so kommt es bekanntlich nicht zum Durchbruch. Wir haben aber bisher die positive Strömung nicht berücksichtigt, die nach einer gewissen Zeit ein Weiterwachsen von $E$ auch an der Kathode verhindern kann. Um auch die positive Beweglichkeit zu berücksichtigen, müßten wir dann mit drei Koordinatensystemen arbeiten, nämlich je eines für $E$, $nv$ und $pu$. An Stelle von (22) würden wir dann zwei Gleichungen erhalten, nämlich:

$$(pu)_2 = (pu)_1 e^{\int_{x_2}^{x_1} \beta \,\mathrm{d}x} + \int_{x_2}^{x_1} nv\alpha e^{\int_{x_2}^{x} \beta \,\mathrm{d}x} \,\mathrm{d}x,$$

und

$$(nv)_2 = (nv)_1 e^{\int_{x_{1'}}^{x_{2'}} \alpha \,\mathrm{d}x} + \int_{x_{1'}}^{x_{2'}} pu\beta e^{\int_{x}^{x_{2'}} \alpha \,\mathrm{d}x} \,\mathrm{d}x,$$

wobei

$$t_2 - t_1 = -\int_{x_1}^{x_2} \frac{\mathrm{d}x}{u}$$

und

$$t_2 - t_1 = \int_{x_{1'}}^{x_{2'}} \frac{\mathrm{d}x}{v}$$

und außerdem $(pu)_1$ und $(nv)_1$ den Strom für $t = t_1$ an der Stelle $x_1$ bzw. $x_{1'}$ bedeutet.

Die Gleichung (5) würde ersetzt durch

$$\Delta E = -k \cdot \Delta t\,(nv + pu) + F(t)\,\Delta t,$$

wobei diesmal zu setzen ist:

$$F(t) = \frac{1}{D}\int_0^s (nv + pu)\,\mathrm{d}x.$$

also eine gleiche prozentuale Vergrößerung der Überspannung die Zeit des Durchbruchs bedeutend mehr bei kleinen Plattenabständen als bei großen.

Der Ohmsche Strom in den Zuführungsdrähten[1]) hat bei gleicher prozentualer Überspannung für kleine $D$ bedeutend größere Werte als für große $D$.

Von Interesse ist schließlich noch die Elektrizitätsmenge $Q$, welche durch den konstanten Kathodenemissionsstrom $J_K$ in den Plattenraum geschickt wird, von Beginn bis zur Zeit $t_D$ (die Front erreicht die Anode). Dabei wollen wir alle Größen so wählen, daß bei $s = D$ unsere 250 kV/cm erreicht werden. Bei Fall 2 ist das angenähert erreicht. Es ist hier, weil ganz allgemein $Q = J_K \cdot t_D$ gilt, $Q = 10^{-7} \cdot 2 \cdot 10^{-9} = 2 \cdot 10^{-16}$ Coulomb, also ungefähr $10^3$ Elektronen/cm² Plattenfläche. Nehmen wir für Fall 4 (10 cm Schlagweite, 100% Überspannung) statt 50 kV/cm ungefähr 70 kV/cm, so werden die 250 kV/cm ebenfalls an der Stelle $s = D = 10$ cm erreicht. Dann kommt man mit einem $Q$ in der Größenordnung von $10^{-100}$ und noch weniger aus. Wir sehen also, daß unter diesen Voraussetzungen bei großem $D$ die minimalsten, von der Kathode aus in den Plattenraum gebrachten Ladungen die gewünschte starke Feldverzerrung hervorrufen. Mit 70 kV/cm haben wir aber für Fall 4 ungefähr 170% Überspannung. Nehmen wir für Fall 2 die gleiche Überspannung (130 kV/cm), so kommen wir auch bei 0,1 cm Schlagweite schon mit $Q \ll 10^{-30}$ aus.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß sich mit Hilfe von Ähnlichkeitsgesetzen die hier für 1 at gewonnenen Ergebnisse ohne weiteres auf beliebige Drucke ausdehnen lassen.

*Zusammenfassung.* Bei genügender Überspannung ist das Feld der Elektronenlawine schon sehr stark verzerrt, bevor die ersten Elektronen die Anode erreicht haben, so daß dann schon der Durchbruch eintritt. Unter der Voraussetzung, daß für den Durchbruch das Feld an irgendeiner

---

[1]) Gewisse Schwierigkeiten macht es, wenn man die geladenen Platten nach außen hin isoliert. Es ist dann $i = 0$ und damit auch $F(t) = 0$ und da der Strom überall positiv ist, kann nach (5) keine Felderhöhung bewirkt werden. Ausweg! Ladungskonzentration. Bildet sich nämlich in einer Ebene senkrecht zur $x$-Richtung zufällig eine Konzentration der positiven Raumladung, so kann dieser positive Block die Elektronenbahnen zu sich her ablenken und dadurch in seiner Umgebung eine erhöhte Ionisation hervorrufen, wodurch der positive Block wiederum verstärkt wird. So könnte sich unter Umständen ein positiver Kanal ausbilden, der die Elektroden verbindet und in dem sich die Elektronen, ohne Feldverzerrung hervorzurufen, ähnlich bewegen können wie in einem Leiter. Durchbruch! Ähnlich der Bemerkung von E. Marx für Spitzen (Arch f. Elektrot. **24**. 61. 1930).

Stelle einen Wert von 200 bis 300 kV/cm annehmen muß, ist die Zeit des Durchbruchs um so kleiner, je kleiner der Plattenabstand und je kleiner $s_z$ und je größer $E_B$ und $r$ ist. Die Feldstärke kann, wenn die Spannung nicht plötzlich fällt, niemals und nirgends ihr Vorzeichen ändern. Die durchgeführten Beispiele ergeben sehr kurze Zeiten für das Zustandekommen des Durchschlags (bis zu $10^{-9}$ sec). Der Ohmsche Strom, der in den Zuführungsdrähten fließen muß, um die Konstanz der angelegten Spannung trotz Feldverzerrung zu erhalten, ist gleich dem mittleren Trägerstrom. Er ist um so größer, je kleiner der Plattenabstand ist. Die durch den Kathodenemissionsstrom bis zum Durchbruch in den Plattenraum geschickte Elektrizitätsmenge beträgt bei entsprechender Überspannung (170%) weit weniger als die Ladung eines Elektrons.

Herrn Professor Dr.-Ing. W. O. Schumann, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit ausführte, danke ich ergebenst für die vielen Anregungen und die stete Förderung.

# Zur generellen Feldtheorie. Raumzeit und Spinraum. (G. F. V)

Von **J. A. Schouten** in Delft

(Eingegangen am 12. Januar 1933.)

Der Spinraum ist die Mannigfaltigkeit der $\infty^4$ gebundenen Vektoren in den Geraden auf der Einheitskugel der lokalen Raumzeitwelt. Im Spinraum gibt es einen invarianten Bivektor $\chi$ und eine invariante hermitisch-symmetrische Größe $\omega$. Die Matrizenrechnung wird zu einer wohlfundierten Kurzschrift für eine bei allen Koordinatentransformationen sowohl in der Raumzeitwelt als im Spinraum vollkommen invarianten Rechnung.

*Einleitung.* Solange man spezielle Relativitätstheorie treibt, ist es möglich, die Diracschen Zahlen als ein für allemal fest gegebene Matrizen aufzufassen. In der allgemeinen Relativitätstheorie ist dies nicht mehr angängig, jeder lokalen Raumzeitwelt ist ein eigener Spinraum zugeordnet, und es empfiehlt sich, die Rechnung sowohl invariant in bezug auf Transformationen der Raumzeitkoordinaten als in bezug auf Transformationen der Koordinaten in den lokalen Spinräumen zu gestalten. Von dem Augenblick an *muß* man dann auch die Transformationsweise der Matrizen beachten, denn es ist keineswegs gleichgültig, ob eine Matrix ein Schema von Bestimmungszahlen einer kovarianten, einer kontravarianten, einer ko-kontravarianten oder gar einer hermitischen Größe ist. Multiplikation zweier Matrizen von kovarianten Größen hat z. B. keine invariante Bedeutung. Solange man sich nur auf den Standpunkt der gewöhnlichen Relativitätstheorie stellt, gibt es im Spinraum zwei invariante Ebenen, und man braucht also nur Transformationen zuzulassen, die diese Ebenen invariant lassen. Auf dieser Basis erhebt sich die zuerst von van der Waerden[1]) eingeführte, vom Verfasser[2]) und von Laporte und Uhlenbeck[3]) ausgearbeitete Spinoranalysis, die sämtliche Spingrößen in bezug auf diese beiden Ebenen festlegt. In der projektiven Relativitätstheorie[4]) ver-

[1]) B. L. v. d. Waerden, Spinoranalyse, Gött. Nachr. 1929, S. 100—109.

[2]) Die Darstellung der Lorentzgruppe in der komplexen $E_2$, abgeleitet aus den Diracschen Zahlen, Proc. Amsterdam **38**, 189—197, 1930; Dirac equations in general relativity, I Fourdimensional Theory, II Fivedimensional Theory, Journ. Math. Phys. **10**, 239—283, 1931, zitiert als D. E. I, II.

[3]) O. Laporte u. G. E. Uhlenbeck, Application of spinoranalysis to the Maxwell and Dirac equations, Phys. Rev. **37**, 1380—1397, 1931.

[4]) Vgl. J. A. Schouten u. D. van Dantzig, Zur generellen Feldtheorie, ZS. f. Phys. **78**, 639—667, 1932. Diese Arbeit, auf welche wir für alle Bezeichnungen hinweisen, ist als G. F. III zitiert.

lieren die zwei Ebenen zwar ihre Invarianz nicht, aber sie sind nicht länger kovariant konstant, und man muß daher zu allgemeinen linearen Transformationen im Spinraum übergehen. Es soll nun in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, wie bei dieser erweiterten Auffassung der Spinraum mit der lokalen Raumzeitwelt zusammenhängt, welche invarianten Gebilde es im Spinraum gibt und wie sich eine invariante Rechnung aufbauen läßt. Zunächst wird gezeigt, daß der Spinraum nicht ein künstlicher, nur für Rechenzwecke erfundener, nirgendwo vorhandener ideeller Raum ist, sondern daß seine Punkte lediglich die $\infty^4$ gebundenen Vektoren sind, die in den Geraden auf der Einheitskugel der lokalen Raumzeitwelt liegen, während die $\infty^5$ Punkte der lokalen $R_5$ der projektiven Relativitätstheorie $\infty^5$ bestimmte Bivektoren im Spinraum sind[1]). Damit ist die Diskussion über die verschiedenen Arten der Zuordnung zwischen Raumzeitgrößen und Spingrößen endgültig beseitigt, es gibt eben nur eine einzige Zuordnung, und die Verschiedenheiten entstehen nur durch Koordinatentransformationen in beiden Räumen. Sodann stellt sich heraus, daß es im Spinraum einen invarianten Bivektor $\chi_{AB}$ (Nullsystem) gibt, mit dessen Hilfe die Diracschen $\alpha$ unmittelbar aus der von F. Klein zuerst aufgefundenen Korrespondenz zwischen Geraden der $E_3^*$ und Punkten einer quadratischen Hyperfläche in $E_5^*$ abgeleitet werden können. In der projektiven Relativitätstheorie gesellt sich dazu ein nicht invarianter Bivektor $\eta_{AB}$, der dem Berührungspunkt[2]) entspricht, und aus welchem sich bei der Signatur $-----+$, die sich in G. F. IV[3]) als empfehlenswert herausgestellt hat, eine invariante hermitisch-symmetrische Größe $\omega_{\bar{A}B}$ ableiten läßt, deren kovariantes Differential verschwindet, und die sich als hermitischer Fundamentaltensor des Spinraumes auffassen läßt. Ein schöner Satz von Pauli[4]), der lehrt, wie man $\omega_{\bar{A}B}$ auch direkt aus den Diracschen $\alpha$ und ihren Konjugierten ableiten kann, bildet gewissermaßen den Schlußstein. Mittlerweile sind alle Beschränkungen in bezug auf die Koordinatentransformationen im Spinraum (die zunächst noch einfachheitshalber auf reelle mit Determinante $+1$ beschränkt blieben) mittels Einführung von Dichten mit entsprechendem Gewicht und Einführung her-

[1]) Die Idee, die Geometrie der Spingrößen aus der kleinsten Korrespondenz abzuleiten, ist von O. Veblen, der mich Anfang 1931 mündlich darauf aufmerksam machte, und eine sich auf diese Idee gründende Geometrie skizzierte.

[2]) G. F. III, S. 659.

[3]) J. A. Schouten, Generelle Feldtheorie, Ableitung des Impulsenergiestromprojektors aus einem Variationsprinzip, ZS. f. Phys. **81**, 129, 1933, hier zitiert als G. F. IV.

[4]) Herr Pauli hatte die Freundlichkeit, zu erlauben, diesen Satz aus einem noch nicht publizierten Manuskript zu zitieren.

mitescher Größen aufgehoben, und haben sich auch alle gewünschten hermiteschen Symmetrien automatisch eingestellt, so daß spätere Hermitisierungsprozesse ausfallen. Sodann ist es an der Zeit, die Indizes fallen zu lassen und zur Matrizenrechnung überzugehen. Diese erscheint aber jetzt nicht mehr als eine nach Analogie des Falles der festen Matrizen mehr oder weniger versuchsweise eingeführte Symbolik, sondern als eine wohlfundierte Kurzschrift für eine bei allen Transformationen vollkommen invariante Rechnung. Zwischen den beiden möglichen Kurzschriften, die entstehen, je nachdem man den Fundamentaltensor voll ausnutzt oder nicht, soll die rechnende Praxis entscheiden.

*1. Die Korrespondenz von F. Klein.* Bekanntlich hat F. Klein zuerst darauf hingewiesen, daß die reellen Geraden des projektiven dreidimensionalen Raumes $E_3^*$ sich als reelle Punkte einer quadratischen Hyperfläche in einer $E_5^*$[1]) auffassen lassen. Dies beruht auf folgender Tatsache. Sind $r^{AC} = -r^{CA}$, $A, \ldots, G = 1, \ldots, 4$ die homogenen Plückerschen Koordinaten der Geraden der $E_3^*$, und führt man die neuen Koordinaten

$$\left.\begin{aligned} r^1 &= \tfrac{1}{2}(r^{23} + r^{14}) & r^2 &= \tfrac{1}{2}(r^{31} + r^{24}) & r^3 &= \tfrac{1}{2}(r^{12} + r^{34}) \\ r^0 &= \tfrac{1}{2}(r^{23} - r^{14}) & r^5 &= \tfrac{1}{2}(r^{31} - r^{24}) & r^4 &= \tfrac{1}{2}(r^{12} - r^{34}) \end{aligned}\right\} \quad (1,1)$$

ein, so lautet die für Plückersche Linienkoordinaten gültige Bedingung umgeschrieben

$$3\, r^{[12}\, r^{34]} = r^{23}\, r^{14} + r^{31}\, r^{24} + r^{12}\, r^{34} = 0 \quad (1,2)$$

$$-(r^0)^2 + (r^1)^2 + (r^2)^2 + (r^3)^2 - (r^4)^2 - (r^5)^2 = 0. \quad (1,3)$$

*2. Spinraum und $R_5$.* Für unsere Zwecke ist es bequemer, die Kleinsche Korrespondenz etwas umzuformen und die $r^c$; $a, \ldots, g = 0, 1, \ldots, 5$ als Punktkoordinaten einer zentrierten $R_6$[2]) mit der quadratischen Maßbestimmung

$$r^2 = (-r^0)^2 + (r^1)^2 + \cdots + (r^3)^2 - (r^4)^2 - (r^5)^2 \quad (2,1)$$

aufzufassen, die $r^{AC}$ dagegen als Bestimmungszahlen eines Bivektors in einer zentrierten $E_4$. Jeder beliebige Bivektor in $E_4$ läßt sich dann als Punkt oder Vektor der $R_6$ auffassen, jeder einblättrige [d. h. der Bedingung (1, 2) genügende] als Punkt des durch die Gleichung (1, 3) dargestellten Nullkegels. Wir wollen die $E_4$ direkt *Spinraum* nennen und die $r^{AC}$ *Spinkoordinaten* des Punktes $r^c$[3]). Ein einfacher Bivektor einer $E_4$ läßt sich darstellen

[1]) $X_n$ = $n$-dimensionaler Raum, $E_n^*$ = projektive $X_n$, $E_n$ = affine $X_n$, $R_n$ = euklidisch metrische $E_n$.

[2]) Eine zentrierte $E_n$ ist eine $E_n$ mit einem ausgezeichneten Punkt. In einer zentrierten $E_n$ ist ein Punkt gleichbedeutend mit seinem Radiusvektor.

[3]) In G. F. I, II, III wurden im Spinraum die festen Indizes *5, 6, 7, 8* statt *1, 2, 3, 4* verwendet.

durch einen Teil einer $E_2$ durch $O$ mit bestimmtem Inhalt[1]), aber beliebiger Begrenzung, dem ein Drehsinn zugeordnet ist. Ein Bivektor einer $E_4$ ist im allgemeinen aber zweiblättrig, d. h. er läßt sich zerlegen in zwei einfache Bivektoren. Diese Zerlegung ist nicht eindeutig bestimmt. Zu jedem Bivektor $r^{AC}$ gibt es $\infty^3$ *Nullebenen* durch $O$, die dadurch charakterisiert sind, daß jeder einfache Bivektor $s^{AC}$ in einer solchen Nullebene in bezug auf $r^{AC}$ *involutorisch* ist, d. h. der Bedingung

$$r^{[AB}s^{CD]} = 0 \tag{2, 2}$$

genügt. Für die Ebene des einen Blattes von $r^{AC}$ kann nun jede Ebene gewählt werden, die *nicht* Nullebene ist: Die Gesamtheit aller Nullebenen bildet das zu $r^{AC}$ gehörige *Nullsystem*, es bestimmt umgekehrt $r^{AC}$ bis auf einen skalaren Faktor.

Da die Maßbestimmung in der $R_6$ nicht definit ist, gibt es reelle Vektoren mit positivem und negativem Längenquadrat. Als Spinbivektoren betrachtet wollen wir diese entsprechend *rechts-* und *links*gewundene nennen. Das Längenquadrat heiße *Skalar* des Bivektors[2]). Ein rechtsgewundener Bivektor läßt sich durch keine *reelle* affine Transformation mit positiver Determinante in einen linksgewundenen überführen, jeder rechts- bzw. linksgewundene aber in *jeden* anderen derselben Art. Man zeigt leicht, daß die sechs gegenseitig senkrechten Einheitsvektoren $\underset{a}{i}^c$; $a, b, c = 0, 1, \ldots, 5$ mit den Bestimmungszahlen $1, 0, 0, 0, 0, 0$; $0, 1, 0, 0, 0, 0$; usw. als Spinbivektoren *involutorisch* sind:

$$\underset{a}{i}^{[AB}\,\underset{b}{i}^{CD]} = 0; \quad a \neq b. \tag{2, 3}$$

Werden die Koordinaten $r^c$ der $R_6$ einer in bezug auf die quadratische Form (2, 1) orthogonalen Transformation unterworfen: $r^{c'} = A^{c'}_c\, r^c$, so bleibt diese Form invariant. Sollen die Spinkoordinaten in solcher Weise mittransformiert werden:

$$r^{A'C'} = \alpha^{A'C'}_{AC}\, r^{AC}, \tag{2, 4}$$

daß die Beziehungen zwischen $r^{A'C'}$ und $r^{c'}$ durch Gleichungen derselben Form als (1, 1) gegeben werden, so gibt es bei einer bestimmten Wahl von $A^{c'}_c$ gerade zwei *reelle* Koordinatentransformationen $\alpha^{C'}_C$ im Spinraum, die sich nur bis auf das Vorzeichen unterscheiden, und die Determinante $+1$

---

[1]) Trotzdem es in einer $E_4$ keine Maßbestimmung gibt, läßt sich der Inhalt eines Teiles einer $E_2$ stets durch den Inhalt eines anderen Teiles *derselben* $E_2$ messen.

[2]) Zwei Bivektoren, deren Skalare entgegengesetzt gleich sind, sind dann und nur dann involutorisch, wenn sowohl ihre Summe als auch ihre Differenz einblättrig ist.

haben, da $r^{[12}r^{34]}$ invariant sein soll. Den $\infty^{15}$ reellen „Drehungen" in der $R_6$ entsprechen also in zweieindeutiger Weise die $\infty^{15}$ reellen äquivoluminären Transformationen im Spinraum.

Wir gingen aus von den Gleichungen (1, 1) zur Kuppelung der Vektor- und Bivektorbestimmungszahlen. Man kann aber allgemeiner ansetzen

$$r^{AC} = r^c \chi_c^{\cdot AC}, \tag{2, 5}$$

wo $\chi_c^{\cdot AC}$ irgendein beliebiges in $AC$ alternierendes System von $6 \cdot 16$ reellen Zahlen ist, das der Bedingung genügt, daß die Bivektoren $i^c \chi_c^{\cdot AC}$ sechs gegenseitig involutorische Spinbivektoren sind, deren Skalare $(--+++--)$ 1 sind. Einführung der allgemeinen Beziehung (2, 5) statt (1, 1) bedeutet also nichts anderes als Änderung der Wahl des reellen Koordinatensystems im Spinraum. Wir können uns also ruhig, wo gewünscht, des bequemen Koordinatenüberganges (1, 1) bedienen, in dieser Weise abgeleitete, in invarianter Weise anschreibbare Resultate sind dann von der zufälligen Wahl der Kuppelung (2, 5) unabhängig. Natürlich haben wir uns im Spinraum zu beschränken auf Koordinatentransformationen mit Determinante $+1$, da sonst der Ausdruck $r^{[12}r^{34]}$ nicht mehr invariant wäre. Diese Beschränkung soll später aufgehoben werden.

In der $R_6$ betrachten wir jetzt nur die Punkte der $R_5$

$$r^5 = 0. \tag{2, 6}$$

Die Indizes $a, \ldots, g$ sollen von jetzt an nur die Werte $0, 1, \ldots, 4$ annehmen. In dieser $R_5$ liegt der Hyperkegel

$$-(r^0)^2 + (r^1)^2 + \cdots + (r^3)^2 - (r^4)^2 = 0. \tag{2, 7}$$

Punkte der $R_5$ sind die $\infty^5$ Spinbivektoren, die in bezug auf den Bivektor

$$\chi^{AC} = \overset{5}{i^c} \chi_c^{\cdot AC} \quad \text{(speziell: } \chi^{31} = +1,\ \chi^{24} = -1) \tag{2, 8}$$

*involutorisch* sind. Bei der speziellen Wahl der Koordinaten (1, 1) sind das solche Bivektoren $F^{AC}$, für welche $F^{31} = F^{24}$. Der Bivektor $\chi$ selbst ist von jetzt an, da wir nur $R_5$ betrachten, eine im Spinraum invariant gegebene Größe[1]). Die $\infty^{10}$ reellen Transformationen, die die Fundamentalform links in (2, 7) in sich überführen, korrespondieren einzweideutig mit den $\infty^{10}$ reellen Transformationen im Spinraum, die $\chi$ invariant lassen.

---

[1]) $\chi$ wurde zuerst D. E. II, S. 278 in invarianter Weise aus den Diracschen $\alpha$ abgeleitet. Dort wurde $\eta'$ geschrieben, hier $\chi$, um unnötige Akzente zu vermeiden.

Mit Hilfe der bei den erlaubten Koordinatentransformationen festen Quadrivektoren[1]) $\varepsilon_{ABCD}$ und $\varepsilon^{ABCD}$, definiert durch die Gleichungen

$$\varepsilon_{1234} = \varepsilon_{[1234]} = +1; \quad \varepsilon^{1234} = \varepsilon^{[1234]} = +1, \tag{2,9}$$

läßt sich jedem kontravarianten Bivektor $F^{AC}$ in eineindeutiger Weise ein kovarianter Bivektor zuordnen, den wir mit demselben Kernbuchstaben bezeichnen

$$F_{AB} = {}^1/_2 \varepsilon_{ABCD} F^{CD}; \quad F^{AB} = {}^1/_2 \varepsilon^{ABCD} F_{CD}. \tag{2,10}$$

Also z. B. (speziell):

$$\chi_{31} = -1, \quad \chi_{24} = +1. \tag{2,11a}$$

Allgemein ist

$$F_{AB} F^{BC} = F^{CB} F_{BA} = -F \alpha_A^C, \tag{2,11}$$

wo $F$ der Skalar von $F^{AC}$ und $\alpha$ der Einheitsaffinor im Spinraum ist. Für zwei gegenseitig involutorische Bivektoren gilt offenbar

$$F_{1AB} F_2^{BC} + F_{2AB} F_1^{BC} = 0. \tag{2,12}$$

Bilden wir mit Hilfe von $\chi_{AB}$ aus $\chi_a^{AC}$; $a, b, c = 0, 1, \ldots, 4$, die Größe

$$\alpha_a{}^C{}_A = -\chi_a{}^{CB} \chi_{BA} = \chi^{CB} \chi_{aBA} \quad \text{(kurz: } \alpha_a = -\chi_a \chi = \chi \chi_a)^2), \tag{2,13}$$

so folgt aus (2, 11) und (2, 12), daß

$$\alpha_{(a}{}^C{}_{|B|} \alpha_{b)}{}^B{}_A = -\chi_{(a}{}^{CD} \chi_{|DB|} \chi^{BE} \chi_{b)EA} = -\chi_{(a}{}^{CB} \chi_{b)BA} = G_{ab} \alpha_A^C, \tag{2,14}$$

wo

$$-G_{00} = G_{11} = G_{22} = G_{33} = -G_{44} = +1; \quad G_{ab} = 0 \text{ für } a \neq b, \tag{2,15}$$

so daß also die Operatoren $\alpha_a$ alle Eigenschaften der Diracschen Zahlen haben[3]).

Ferner folgt, daß

$$\left.\begin{array}{ll} \chi\alpha_a, \alpha_a\chi & \text{alternierend ist (in den Spinindizes),} \\ \chi\alpha_{ab}, \alpha_{ab}\chi & \text{symmetrisch ist für } a \neq b, \\ \chi\alpha_{abc}, \alpha_{abc}\chi & \text{symmetrisch ist für } a, b, c \neq, \\ \chi\alpha_{abcd}, \alpha_{abcd}\chi & \text{alternierend ist für } a, b, c, d \neq{}^4). \end{array}\right\} \tag{2,16}$$

Sind also $\varkappa, \lambda, \mu, \nu = 0, 1, 2, 3, 4$ die zu beliebigen reellen nicht notwendig orthogonalen Koordinaten in $R_5$ gehörigen Indizes, so sind $\chi\alpha^\nu$ und $\chi\alpha^{[\varkappa\lambda\mu\nu]}$

[1]) Ein $p$-Vektor ist eine ko- oder kontravariante Größe der Valenz $p$, die in allen Indizes alternierend ist.

[2]) Nebenbei sei bemerkt, daß in bezug auf das besondere oben eingeführte Koordinatensystem für die Matrizen von $\chi_a$ gilt

$$\| \chi_a{}^{CA} \| = G_{aa} \| \chi_a{}_{CA} \| \quad \text{(nicht summieren über } a\text{)}.$$

[3]) Zugleich zeigt sich, daß es bei der Signatur $---+$ Koordinatensysteme gibt, in bezug auf welche die $\alpha_a$ alle *reell* sind. Daß dies nur bei dieser Signatur der Fall ist, wurde von Eddington bewiesen: On sets of anticommutative matrices. Journ. London Math. Soc. **7**, 58—68, 1932. Einen geometrischen Beweis gab O. Zariski, Amer. Journ. of Math. **54**, 466—470, 1932.

[4]) Wir schreiben $\alpha_{ab}$ für $\alpha_a \alpha_b$ usw. Diese Symmetrien wurden zuerst angegeben in D. E. II, S. 278.

sowohl für die oberen als für die unteren Spinindizes alternierend und $\chi\alpha^{[\lambda\mu]}$ und $\chi\alpha^{[\lambda\mu\nu]}$ symmetrisch. Dasselbe gilt für $\alpha^{\nu}\chi$ usw.

Wir wollen jetzt auch ableiten, was ein *Punkt* des Spinraumes in der $R_5$ bedeutet. Von den Gleichungen

$$v^A r_{AC} = 0^1) \tag{2,17}$$

sind drei linear unabhängig, sie stellen also eine reelle $E_2$ in $R_5$ dar. Da sie das Verschwinden des Skalars von $r_{AC}$ zur Folge haben, liegt diese $E_2$ auf dem Nullkegel, die also $\infty^3 E_2$ trägt. *Eine Richtung des Spinraumes ist also eine $E_2$ des Nullkegels der $R_5$.* Man zeigt leicht, daß

$$v^{\lambda\nu} = v^A v^B \chi_{BC} \alpha^{[\lambda\nu]C}_{\cdots A}; \quad \varkappa, \lambda, \mu, \nu, \cdots = 0, 1, \cdots, 4 \tag{2,18}$$

ein einfacher Bivektor in der zur Richtung von $v^A$ gehörigen $E_2$ ist. In (2, 18) haben wir aber die gewünschte Beziehung, *jeder reelle Punkt des Spinraumes ist ein reeller einfacher Bivektor im Nullkegel der $R_5$*, und zwar ist die Beziehung eine einzweideutige. Die Umkehrung von (2, 18) erfolgt mittels der fundamentalen leicht beweisbaren Gleichung

$$\alpha^{\lambda\mu C}_{\cdots A}\, \alpha_{[\lambda\mu]}{}^{D}_{\cdot B} - 2\,\alpha_{\varrho}{}^{\cdot C}_{\cdot A}\, \alpha^{\varrho D}_{\cdot\cdot B} = -8\,\alpha^{CD}_{BA} + 2\,\alpha^{CD}_{AB} \tag{2,19}$$

und lautet

$$v^C v^B = -\tfrac{1}{8}\, v^{\lambda\nu}\, \alpha_{\lambda\nu}{}^{\cdot\cdot C}_{\cdot A}\, \chi^{AB}{}^{2}). \tag{2,20}$$

*3. Übergang zur $R_5$ der projektiven Relativitätstheorie.* In der lokalen $R_5$ der generellen Feldtheorie ist der *Berührungspunkt*[3]) $q^{\nu} = \omega^{-1} x^{\nu} = \overset{i^{\nu}}{0}$; ($q^0 = 1$, $q^k = 0$) ausgezeichnet. Dieser Punkt ist als Spinbivektor

$$\eta^{CA} = q_{\nu}\chi^{\nu CA} = -\chi^{0CA} (\eta^{23} = +1, \eta^{14} = -1, \eta_{23} = -1, \eta_{14} = +1)^4). \tag{3,1}$$

Eine leichte Rechnung zeigt, daß $\eta\alpha_i$, $\alpha_i\eta$, $\eta\alpha_{ij}$, $\alpha_{ij}\eta$ und $\eta\alpha_{0ij}$, $\alpha_{0ij}\eta$ für $i \neq j$ symmetrisch sind, $\eta\alpha_0$, $\alpha_0\eta$, $\eta\alpha_{0i}$, $\alpha_{0i}\eta$ und $\eta\alpha_{ijk}$, $\alpha_{ijk}\eta$ für $i, j, k \neq$

---

[1]) Infolge der für alle Punkte der $R_5$ gültigen Beziehung $r^{31} = r^{24}$ ist (2,17) gleichbedeutend mit $v^A r^{BC} = 0$.

[2]) Setzt man in diese Formel einen *beliebigen* Bivektor $v^{\lambda\nu}$ ein, so entsteht ein (symmetrischer) Tensor im Spinraum, dessen Rang $< 4$ ist, wenn der Bivektor einfach ist und dann und nur dann $= 1$ ist, wenn der Bivektor außerdem im Nullkegel liegt.

[3]) Vgl. G. F. III, S. 644.

[4]) $\eta$ wurde zuerst D. E. II, S. 279 in invarianter Weise aus den Diracschen $\alpha$ abgeleitet. $\eta'$ und $\eta$ dort unterscheiden sich von $\chi$ und $\eta$ hier durch einen unwichtigen konstanten Zahlenfaktor.

dagegen alternierend. (Die Indizes $h, \ldots, m$ nehmen nur die Werte 1, ..., 4 an.) $\eta\alpha_\lambda$, $\alpha_\lambda\eta$, $\eta\alpha_{[\lambda\mu]}$, $\alpha_{[\lambda\mu]}\eta$ und $\eta\alpha_{[\lambda\mu\nu]}$, $\alpha_{[\lambda\mu\nu]}\eta$ haben also *gar keine* Symmetrieeigenschaften.

Nun herrscht aber wahrscheinlich in der $R_5$ eine andere Signatur als die bis hier verwendete $-+++-$[1]). Wir führen also ein anderes Koordinatensystem $(\dot{c})$: $\dot{a}, \dot{b}, \dot{c}, \cdots = \dot{0}, \dot{1}, \dot{2}, \dot{3}, \dot{4}$[2]) ein, in bezug auf welches

$$G_{\dot{0}\dot{0}} = -\mathfrak{i}^2;\ G_{\dot{1}\dot{1}} = G_{\dot{2}\dot{2}} = G_{\dot{3}\dot{3}} = -G_{\dot{4}\dot{4}} = \mathfrak{k}^2, \tag{3, 2}$$
$$(\mathfrak{i} = +i \text{ oder } +1,\ \mathfrak{k} = +i \text{ oder } +1),$$

lassen die nähere Bestimmung von $\mathfrak{i}$ und $\mathfrak{k}$ noch offen und betrachten fortan dieses System als reell in $R_5$. Die reellen Koordinatensysteme im Spinraum bleiben dagegen nach wie vor dieselben. Die Beziehungen zwischen $(c)$ und $(c)$ sind gegeben durch[3])

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{A}^{\nu}_{\dot{0}} &= \mathfrak{i}\,\mathcal{A}^{\nu}_{0}, & \mathcal{A}^{\nu}_{\dot{i}} &= \mathfrak{k}\,\mathcal{A}^{\nu}_{i}, \\ \mathcal{A}^{\dot{0}}_{\lambda} &= \frac{1}{\mathfrak{i}}\,\mathcal{A}^{0}_{\lambda}, & \mathcal{A}^{\dot{k}}_{\lambda} &= \frac{1}{\mathfrak{k}}\,\mathcal{A}^{k}_{\lambda}, \end{aligned}\right\} \tag{3, 3}$$

und es ist $q^{\dot{0}} = \frac{1}{\mathfrak{i}}$, $q_{\dot{0}} = -\mathfrak{i}$. In $R_5$ führen wir jetzt reelle nichthomogene Koordinaten ein:

$$\varrho^{\dot{k}} = \frac{r^{\dot{k}}}{r^{\dot{0}}} = \frac{\mathfrak{i}}{\mathfrak{k}}\,\frac{r^k}{r^0}. \tag{3, 4}$$

Die $R_5$ geht dann über in die lokale Raumzeitwelt und der Nullkegel in die Einheitskugel

$$(\varrho^{\dot{1}})^2 + (\varrho^{\dot{2}})^2 + (\varrho^{\dot{3}})^2 - (\varrho^{\dot{4}})^2 = +\mathfrak{i}^2\mathfrak{k}^2. \tag{3, 5}$$

Die $\infty^4$ einfachen Bivektoren im Nullkegel der $R_5$ gehen über in die $\infty^4$ gebundenen Vektoren in den $\infty^3$ Geraden auf dieser Kugel. *Die Punkte des Spinraumes sind also eben diese $\infty^4$ gebundenen Vektoren, reell für $\mathfrak{i}^2\mathfrak{k}^2 = +1$, imaginär für $\mathfrak{i}^2\mathfrak{k}^2 = -1$*[4]). Wir bleiben bei der letzten Annahme, die sich in G. F. IV als die wahrscheinlichste herausgestellt hat. Wählen wir $\mathfrak{i} = +1$, $\mathfrak{k} = i$, so werden die $\alpha_{\dot{i}.A}^{\cdot C}$ imaginär, während $\alpha_{\dot{0}.A}^{\cdot C}$ reell bleibt[5]). Demzufolge sind jetzt $i\eta\alpha_{\dot{i}}$, $i\alpha_{\dot{i}}\eta$ und $i\eta\alpha_{\dot{0}}$, $i\alpha_{\dot{0}}\eta$ und also auch $i\eta\alpha_\lambda$, $i\alpha_\lambda\eta$ hermitisch-symmetrisch, während $i\eta\alpha_{[\lambda\mu]}$, $i\alpha_{[\lambda\mu]}\eta$ und $i\eta\alpha_{[\lambda\mu\nu]}$,

---

[1]) Vgl. G. F. IV.

[2]) In G. F. IV wurde $\odot$ statt $\dot{0}$ verwendet.

[3]) Vgl. G. F. III. S. 649.

[4]) Diese beiden Fälle entsprechen den Fällen $p - 2q = 0$ bzw. $p - 2q \neq 0$ von G. F. IV.

[5]) In G. F. IV wurde $\mathfrak{i} = i$, $\mathfrak{k} = +1$ gewählt, die hier getroffene Wahl ist besser, da sie $\omega\alpha_\lambda$ (vgl. 4.) hermitisch-symmetrisch macht.

$i\alpha_{[\lambda\mu\nu]}\eta$ hermitisch-alternierend werden. $i\eta$ selbst ist natürlich stets hermitisch-symmetrisch.

*4. Zulassung beliebiger Koordinatentransformationen im Spinraum.* Bis jetzt haben wir die Koordinatentransformationen im Spinraum beschränkt auf reelle mit Determinante $+1$. Die Determinante sollte $+1$ sein, damit $r^{[12}r^{34]}$ invariant bliebe. Wir heben diese Beschränkung auf, indem wir $r^{AC}$ nicht als Bivektor, sondern als *Bivektordichte* vom Gewicht $+\frac{1}{2}$ einführen. Dementsprechend werden $\varepsilon_{ABCD}$ und $\varepsilon^{ABCD}$ die Quadrivektordichten vom Gewicht $-1$ bzw. $+1$, die bekanntlich in einer $E_4$ *stets gegebene* Größen sind. Jeder kontravariante Spinvektor $\psi^C$ wird von jetzt an eine Spinvektordichte vom Gewicht $+\frac{1}{4}$, jeder kovariante eine vom Gewicht $-\frac{1}{4}$, $\chi_{AB}$ und $\eta_{AB}$ haben das Gewicht $-\frac{1}{2}$, $\chi^{AC}$ und $\eta^{AC}$ das Gewicht $+\frac{1}{2}$. Da sich aber an den Formeln nichts ändert und bis jetzt in der Spinrechnung überhaupt nur solche Dichten aufgetreten sind, die gerade das richtige Gewicht haben, kann man sich, solange nicht das Gegenteil eintritt, die Sache leicht machen und die schwerfällige Endung „dichte" überall fortlassen[1]).

Der Übergang zu komplexen Koordinatentransformationen ist nicht so leicht, da bei diesen Transformationen die Größen $i\eta\alpha_\lambda$, $i\eta\alpha_{[\lambda\mu]}$, $i\eta\alpha_{[\lambda\mu\nu]}$ ihre hermiteschen Symmetrieeigenschaften verlieren. Wir führen daher eine hermitesche Größe[2]) ein, vermöge der *nur* für reelle Koordinaten gültigen Gleichung

$$\omega_{\bar{A}B} \overset{r}{=} i\eta_{AB}. \tag{4,1}$$

Diese Größe ist hermitisch-symmetrisch (Index $= 2$) und kann als der *Hermitesche Fundamentaltensor* des Spinraumes betrachtet werden. Die Umkehrung von $\omega_{\bar{A}B}$ ist

$$\omega^{C\bar{A}} \overset{r}{=} -i\eta^{CA}. \tag{4,2}$$

Selbstverständlich sind jetzt die (hermiteschen) Größen $\omega\alpha_\lambda$, $\alpha_\lambda\omega^{-1}$, $\omega\alpha_{[\varkappa\lambda\mu\nu]}$, $\alpha_{[\varkappa\lambda\mu\nu]}\omega^{-1}$ hermitisch-symmetrisch und $\omega\alpha_{[\lambda\mu]}$, $\alpha_{[\lambda\mu]}\omega^{-1}$, $\omega\alpha_{[\lambda\mu\nu]}$, $\alpha_{[\lambda\mu\nu]}\omega^{-1}$ hermitisch-alternierend, und dies für jede *beliebige* Wahl des Koordinatensystems im Spinraum und jede *reelle* Wahl [in bezug auf $(\dot{c})$] in der $R_5$. Wir sahen in 1., daß $\chi_{AB}$ bei allen mit Drehungen der $R_5$ korrespondierenden Transformationen des Spinraumes invariant ist. Dies gilt natürlich sowohl für reelle als für komplexe Transformationen.

---

[1]) In D. E. und G. F. I, II, III ist die Endung stets beibehalten.

[2]) Eine hermitische Größe ist eine Größe mit zwei verschiedenen Arten von Indizes, $A, B, C, \ldots$; $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}, \ldots$, die sich konjugiertkomplex zueinander transformieren.

Selbstverständlich besitzt $\eta_{A\dot{B}}$ diese Invarianz nicht. Wir zeigen aber:
*Hauptsatz I des Fundamentaltensors* $\omega_{\dot{A}B}$:

*$\omega_{\dot{A}B}$ ist invariant*[1]) *bei allen Transformationen des Spinraumes, die mit den* $\infty^{10}$ *in bezug auf (ė) reellen Drehungen der* $R_5$ *korrespondieren.*

*Beweis.* Die besagten Transformationen entstehen auf reellem Wege aus den zehn infinitesimalen Transformationen

$$\alpha^C_A + \tfrac{1}{2}\alpha^{[\dot{a}\,\dot{b}]C}_{\cdot\cdot\cdot\cdot A}\,\mathrm{d}t, \tag{4,3}$$

d. h. aus

$$\alpha^C_A + \tfrac{1}{2}\alpha^{[\dot{1}\dot{2}]C}_{\cdot\cdot\cdot\cdot A}\,\mathrm{d}t,\ \alpha^C_A + \tfrac{1}{2}i\alpha^{[\dot{1}\dot{0}]C}_{\cdot\cdot\cdot\cdot A}\,\mathrm{d}t. \tag{4,4}$$

Ist $\alpha^C_A + \varrho^C_A\,\mathrm{d}t$ eine infinitesimale Transformation der Gruppe, so haben wir also zu zeigen, daß

$$\varrho^C_{\cdot B}\,\omega^{B\bar{A}} + \bar{\varrho}^{\bar{A}}_{\cdot\bar{B}}\,\omega^{C\bar{B}} = 0. \tag{4,5}$$

Da dies eine invariante Gleichung ist, dürfen wir uns beim Beweis auf die reellen Koordinatensysteme im Spinraum beziehen. In der Tat ist dann infolge der auf S. 411 aufgezählten Symmetrieeigenschaften

$$\left.\begin{aligned} &-\alpha^{[\dot{1}\dot{2}]C}_{\cdot\cdot\cdot\cdot B}\,i\eta^{BA} - \alpha^{[\dot{1}\dot{2}]A}_{\cdot\cdot\cdot\cdot B}\,i\eta^{CB} = 0,\\ &+i\alpha^{[\dot{1}\dot{0}]C}_{\cdot\cdot\cdot\cdot B}\,i\eta^{BA} - i\alpha^{[\dot{1}\dot{0}]A}_{\cdot\cdot\cdot\cdot B}\,i\eta^{CB} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{4,6}$$

w. z. b. w.

Die kovariante Differentiation von Spingrößen folgt aus der Forderung

$$0 = \nabla_\mu \alpha^{\nu C}_{\cdot\cdot A} = \partial_\mu \alpha^{\nu C}_{\cdot\cdot A} + \Pi^\nu_{\lambda\mu}\,\alpha^{\lambda C}_{\cdot\cdot A} + \Lambda^C_{B\mu}\,\alpha^{\nu B}_{\cdot\cdot A} - \alpha^{\nu C}_{\cdot\cdot B}\,\Lambda^B_{A\mu}. \tag{4,7}$$

Beschränkt man sich auf Transformationen der Determinante $+1$, so ist außerdem natürlich Volumtreue zu verlangen:

$$\Lambda^B_{B\mu} = 0. \tag{4,8}$$

Läßt man dagegen beliebige Transformationen zu, so hat man sich zu beschränken auf kovariante Differentiation von kontra- bzw. kovariante Vektordichten des Gewichtes $+\frac{1}{4}$ bzw. $-\frac{1}{4}$, was zur selben Gleichung (4, 8) führt. Die beiden Forderungen (4, 7, 8) zusammen bestimmen die $\Lambda^C_{A\mu}$ eindeutig[2]):

$$\Lambda^C_{A\mu} = -\tfrac{1}{4}\Pi^\nu_{\lambda\mu}\,\alpha^{\lambda C}_{\cdot\nu\cdot A} + \tfrac{1}{4}\alpha^{\nu C}_{\cdot\cdot B}\,\partial_\mu \alpha^{\cdot B}_{\nu\cdot A}. \tag{4,9}$$

---

[1]) Eine Korrespondenz mit Herrn Pauli veranlaßte mich, diese Invarianz zu untersuchen.

[2]) D. E. II, S. 280.

Das kovariante Differential von $\varepsilon_{ABCD}$ und $\varepsilon^{ABCD}$ verschwindet. Selbstverständlich verschwindet auch das kovariante Differential des Bivektors $\chi$. Obwohl dasselbe natürlich *nicht* für $\eta$ gelten kann[1]), besteht der Satz: *Hauptsatz II des Fundamentaltensors* $\omega^{C\bar{A}}$:

*Das kovariante Differential von* $\omega^{C\bar{A}}$ *verschwindet.*

*Beweis.* Da die Beziehung invariant ist, beziehen wir uns einfachheitshalber auf reelle Koordinatensysteme im Spinraum. Außerdem wählen wir orthogonale Koordinaten in $R_5$ und passen das Bezugssystem im Spinraum dermaßen an, daß die $\alpha^{c\,C}_{\cdot\cdot A}$ konstant sind. Dann ist

$$\left.\begin{aligned}
\nabla_b\,\omega^{C\bar{A}} &\overset{r}{=} -\,i\,\Lambda^{C}_{Bb}\,\eta^{BA} - i\,\bar{\Lambda}^{A}_{Bb}\,\eta^{CB}\\
&\overset{r}{=} +\,{}^1\!/_4\,i\,\Pi^{c}_{ab}\,\alpha^{a\,.\,C}_{.\,c\,.\,B}\,\eta^{BA} + {}^1\!/_4\,i\,\Pi^{c}_{ab}\,\bar{\alpha}^{a\,.\,A}_{.\,c\,.\,B}\,\eta^{CB}\\
&\overset{r}{=} {}^1\!/_4\,i\,\Pi^{k}_{ib}\,\alpha^{i\,.\,C}_{.\,k\,.\,B}\,\eta^{BA} + {}^1\!/_4\,i\,\Pi^{k}_{ib}\,\alpha^{i\,.\,A}_{.\,k\,.\,B}\,\eta^{CB}\\
&+\,{}^1\!/_4\,i\,\Pi^{0}_{ib}\,\alpha^{i\,.\,C}_{.\,0\,.\,B}\,\eta^{BA} - {}^1\!/_4\,i\,\Pi^{0}_{ib}\,\alpha^{i\,.\,A}_{.\,0\,.\,B}\,\eta^{CB}\\
&+\,{}^1\!/_4\,i\,\Pi^{k}_{0b}\,\alpha^{0\,.\,C}_{.\,k\,.\,B}\,\eta^{BA} - {}^1\!/_4\,i\,\Pi^{k}_{0b}\,\alpha^{0\,.\,A}_{.\,k\,.\,B}\,\eta^{CB} = 0
\end{aligned}\right\} \qquad (4,10)$$

auf Grund der auf S. 411 aufgezählten Symmetrieeigenschaften.

Bei Bivektoren haben wir beide Indizes gemeinschaftlich gehoben und gesenkt mittels ${}^1\!/_2\,\varepsilon^{ABCD}$ und ${}^1\!/_2\,\varepsilon_{ABCD}$. Das Verschwinden des kovarianten Differentials von $\omega^{-}_{AB}$ ermöglicht es jetzt auch, einzelne Indizes mit $\omega^{C\bar{A}}$ und $\omega^{-}_{AB}$ zu heben und zu senken, wobei allerdings ungestrichene in gestrichene übergehen, und umgekehrt. Man zeigt leicht, daß diese beiden Operationen nicht miteinander in Widerspruch kommen können. Neben $\psi^{C}$ und $\overline{\psi^{C}}$ bestehen also auch die Bestimmungszahlen $\psi_{\bar{A}}$ und $\overline{\psi}_{A}$, und es ist also z. B.

$$\overline{\psi}^{\bar{B}}\,\alpha^{c}_{\cdot\,\bar{B}A}\,\psi^{A} = \overline{\psi}_{B}\,\alpha^{c\,B\bar{A}}\,\psi_{\bar{A}}\,^2). \qquad (4,11)$$

Die nicht verschwindenden Bestimmungszahlen $\alpha^{\dot{c}\,C}_{\cdot\cdot A}$ in bezug auf unser spezielles Koordinatensystem sind

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha^{\dot{0}\,2}_{\cdot\cdot 1} = -1 \quad \alpha^{\dot{1}\,2}_{\cdot\cdot 1} = -i \quad \alpha^{\dot{2}\,1}_{\cdot\cdot 1} = +i \quad \alpha^{\dot{3}\,3}_{\cdot\cdot 2} = -i \quad \alpha^{\dot{4}\,3}_{\cdot\cdot 2} = -i,\\
&\alpha^{\dot{0}\,1}_{\cdot\cdot 2} = +1 \quad \alpha^{\dot{1}\,1}_{\cdot\cdot 2} = -i \quad \alpha^{\dot{2}\,2}_{\cdot\cdot 2} = -i \quad \alpha^{\dot{3}\,2}_{\cdot\cdot 3} = -i \quad \alpha^{\dot{4}\,2}_{\cdot\cdot 3} = +i,\\
&\alpha^{\dot{0}\,4}_{\cdot\cdot 3} = +1 \quad \alpha^{\dot{1}\,4}_{\cdot\cdot 3} = -i \quad \alpha^{\dot{2}\,3}_{\cdot\cdot 3} = +i \quad \alpha^{\dot{3}\,1}_{\cdot\cdot 4} = +i \quad \alpha^{\dot{4}\,1}_{\cdot\cdot 4} = -i,\\
&\alpha^{\dot{0}\,3}_{\cdot\cdot 4} = -1 \quad \alpha^{\dot{1}\,3}_{\cdot\cdot 4} = -i \quad \alpha^{\dot{2}\,4}_{\cdot\cdot 4} = -i \quad \alpha^{\dot{3}\,4}_{\cdot\cdot 1} = +i \quad \alpha^{\dot{4}\,4}_{\cdot\cdot 1} = +i.
\end{aligned}\right\} \qquad (4,12)$$

[1]) Vielmehr gilt $\nabla_\mu\,\eta = q\,q_{\mu\nu}\,\alpha^{\nu}\,\chi$.

[2]) Wir bezeichnen allgemein mit $\overline{P}_{\bar{A}B}$ die zu $P_{A\bar{B}}$ konjugierte Größe, mit $\overset{\mathrm{I}}{P}_{\bar{A}B}$ das Isomer von $P_{A\bar{B}}$: $\overset{\mathrm{I}}{P}_{\bar{A}B} = P_{B\bar{A}}$ und mit $\overset{+}{P}_{A\bar{B}}$ die Konjugierte des Isomers: $\overset{+}{P}_{A\bar{B}} = \overline{P}_{\bar{B}A}$. Das $c$ braucht nicht überstrichen zu werden, da in der $R_5$ ja nur reelle Koordinatensysteme verwendet werden.

Daraus ergibt sich für $\alpha^{\dot{c}\,C\bar{B}}$ und $\alpha^{\dot{c}}_{\cdot\bar{B}A}$

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha^{\dot{0}\,4\bar{2}} = +i\ \alpha^{\dot{1}\,4\bar{2}} = +1\ \alpha^{\dot{2}\,4\bar{1}} = -1\ \alpha^{\dot{3}\,3\bar{3}} = -1\ \alpha^{\dot{4}\,3\bar{3}} = -1,\\
&\alpha^{\dot{0}\,3\bar{1}} = +i\ \alpha^{\dot{1}\,3\bar{1}} = -1\ \alpha^{\dot{2}\,3\bar{2}} = -1\ \alpha^{\dot{3}\,2\bar{2}} = +1\ \alpha^{\dot{4}\,2\bar{2}} = -1,\\
&\alpha^{\dot{0}\,2\bar{4}} = -i\ \alpha^{\dot{1}\,2\bar{4}} = +1\ \alpha^{\dot{2}\,2\bar{3}} = -1\ \alpha^{\dot{3}\,1\bar{1}} = +1\ \alpha^{\dot{4}\,1\bar{1}} = -1,\\
&\alpha^{\dot{0}\,1\bar{3}} = -i\ \alpha^{\dot{1}\,1\bar{3}} = -1\ \alpha^{\dot{2}\,1\bar{4}} = -1\ \alpha^{\dot{3}\,4\bar{4}} = -1\ \alpha^{\dot{4}\,4\bar{4}} = -1,\\
&\alpha^{\dot{0}}_{\cdot\bar{4}2} = -i\ \alpha^{\dot{1}}_{\cdot\bar{4}2} = -1\ \alpha^{\dot{2}}_{\cdot\bar{4}1} = +1\ \alpha^{\dot{3}}_{\cdot\bar{3}3} = +1\ \alpha^{\dot{4}}_{\cdot\bar{3}3} = -1,\\
&\alpha^{\dot{0}}_{\cdot\bar{3}1} = -i\ \alpha^{\dot{1}}_{\cdot\bar{3}1} = +1\ \alpha^{\dot{2}}_{\cdot\bar{3}2} = +1\ \alpha^{\dot{3}}_{\cdot\bar{2}2} = -1\ \alpha^{\dot{4}}_{\cdot\bar{2}2} = -1,\\
&\alpha^{\dot{0}}_{\cdot\bar{2}4} = +i\ \alpha^{\dot{1}}_{\cdot\bar{2}4} = -1\ \alpha^{\dot{2}}_{\cdot\bar{2}3} = +1\ \alpha^{\dot{3}}_{\cdot\bar{1}1} = -1\ \alpha^{\dot{4}}_{\cdot\bar{1}1} = -1,\\
&\alpha^{\dot{0}}_{\cdot\bar{1}3} = +i\ \alpha^{\dot{1}}_{\cdot\bar{1}3} = +1\ \alpha^{\dot{2}}_{\cdot\bar{1}4} = +1\ \alpha^{\dot{3}}_{\cdot\bar{4}4} = +1\ \alpha^{\dot{4}}_{\cdot\bar{4}4} = -1,
\end{aligned}\right\} \quad (4,13)$$

und für $\alpha^{\dot{c}\,\cdot\bar{C}}_{\cdot A}$

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha^{\dot{0}\,\cdot\bar{2}}_{\cdot\bar{1}} = -1\ \alpha^{\dot{1}\,\cdot\bar{2}}_{\cdot\bar{1}} = +i\ \alpha^{\dot{2}\,\cdot\bar{1}}_{\cdot\bar{1}} = -i\ \alpha^{\dot{3}\,\cdot\bar{3}}_{\cdot\bar{2}} = +i\ \alpha^{\dot{4}\,\cdot\bar{3}}_{\cdot\bar{2}} = +i\\
&\alpha^{\dot{0}\,\cdot\bar{1}}_{\cdot\bar{2}} = +1\ \alpha^{\dot{1}\,\cdot\bar{1}}_{\cdot\bar{2}} = +i\ \alpha^{\dot{2}\,\cdot\bar{2}}_{\cdot 2} = +i\ \alpha^{\dot{3}\,\cdot\bar{2}}_{\cdot\bar{3}} = +i\ \alpha^{\dot{4}\,\cdot\bar{2}}_{\cdot\bar{3}} = -i\\
&\alpha^{\dot{0}\,\cdot\bar{4}}_{\cdot\bar{3}} = +1\ \alpha^{\dot{1}\,\cdot\bar{4}}_{\cdot\bar{3}} = +i\ \alpha^{\dot{2}\,\cdot\bar{3}}_{\cdot\bar{3}} = -i\ \alpha^{\dot{3}\,\cdot\bar{1}}_{\cdot\bar{4}} = -i\ \alpha^{\dot{4}\,\cdot\bar{1}}_{\cdot\bar{4}} = +i\\
&\alpha^{\dot{0}\,\cdot\bar{3}}_{\cdot\bar{4}} = -1\ \alpha^{\dot{1}\,\cdot\bar{3}}_{\cdot\bar{4}} = +i\ \alpha^{\dot{2}\,\cdot\bar{4}}_{\cdot\bar{4}} = +i\ \alpha^{\dot{3}\,\cdot\bar{4}}_{\cdot\bar{1}} = -i\ \alpha^{\dot{4}\,\cdot\bar{4}}_{\cdot\bar{1}} = -i
\end{aligned}\right\} \quad (4,14)$$

Aus der zweiten und dritten Tabelle folgt die Gleichung zwischen den Matrizen:

$$\| \alpha^{c}_{\cdot\bar{A}B} \| \overset{*}{=} \| \alpha^{c\,A\bar{B}} \|\, G^{c\,c} \quad \text{(nicht summieren über } c\text{)} \qquad (4,15)$$

(vgl. die Fußnote 1, S. 410), die natürlich nur für dieses Koordinatensystem gültig ist. Aus der ersten und zweiten ergibt sich eine *invariante* Gleichung, die den *Satz von* Pauli[1]) zum Ausdruck bringt:

$$\alpha^{c\,\cdot\bar{C}}_{\cdot\bar{A}} = \omega^{-}_{\bar{A}B}\, \alpha^{c\,B}_{\cdot\,\cdot D}\, \omega^{D\bar{C}} = \bar{\alpha}^{c\,\bar{C}}_{\cdot\,\cdot\bar{A}}\ ^{1}). \qquad (4,16)$$

Mittels dieses Satzes ist es Pauli gelungen, den Fundamentaltensor $\omega^{-}_{\bar{A}B}$ (bis auf einen Zahlenfaktor) unabhängig von $\chi$ und $\eta$ rein aus den Diracschen $\alpha$ und ihren Konjugierten (und zwar für jede beliebige Signatur) abzuleiten.

*5. Die Kurzschriften.* Wir wollen jetzt die Indizes im Spinraum fallen lassen und zur „Matrizenrechnung" genannten Kurzschrift übergehen. Es gibt da prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten.

*Kurzschrift I.* Der Fundamentaltensor und der Quadrivektor $^1/_2\,\varepsilon_{ABCD}$ werden voll ausgenutzt, d. h. Größen, die durch Überschiebung mit $\omega$ oder $^1/_2\varepsilon$ auseinander entstehen, bekommen, wie in der Differentialgeometrie üblich, denselben Buchstaben. Einfache Multiplikation steht für Über-

[1]) Ich verdanke diesen Satz einer schriftlichen Mitteilung von Herrn Pauli.

schiebung über *benachbarte* Indizes. Es gibt also keinen Unterschied zwischen $\omega$ und $\omega^{-1}$.

Beispiele:

Stromvektor:

$$\overline{\Psi}\,\alpha^k\,\Psi = \overline{\Psi}^{\overline{A}}\,\alpha^k_{\cdot\overline{A}\,B}\,\Psi^B = \Psi_A\,\alpha^{k\,A\overline{B}}\,\Psi_{\overline{B}}$$
$$= \overline{\Psi}^A\,\alpha^{k\,\cdot\overline{B}}_{\cdot A}\,\Psi_{\overline{B}} = \overline{\Psi}_A\,\alpha^{k\,A}_{\cdot\cdot B}\,\Psi^B,$$

Weltfunktion der Welle:

$$\overset{(\nu)}{\mathfrak{W}} = \overset{(\nu)}{\mathfrak{e}}\,\overline{\Psi}\,\alpha^u\left\{\frac{h}{i}\,\nabla_\mu - \left(\frac{e}{k} - m\,c\,i\right)q_\mu\right\}\Psi,$$

Hermitesche Symmetrie von $\alpha^c$:

$$\alpha^c = \overset{+}{\alpha}{}^c.$$

*Kurzschrift II.* Der Fundamentaltensor wird nicht voll ausgenutzt, Faktoren $\omega$ werden nicht fortgelassen, $\omega$ steht für $\omega_{\overline{A}\,B}$ und $\omega^{-1}$ für $\omega^{C\,\overline{A}}$, $\alpha^\nu$ ausschließlich für $\alpha^{\nu\,C}_{\cdot\cdot A}$.

Stromvektor:

$$\overline{\Psi}\,\omega\alpha^k\,\Psi = \overline{\Psi}^{\overline{A}}\,\omega_{\overline{A}\,C}\,\alpha^{k\,C}_{\cdot\cdot B}\,\Psi^B,$$

Weltfunktion:

$$\overset{(\nu)}{\mathfrak{W}} = \overset{(\nu)}{\mathfrak{e}}\,\overline{\Psi}\,\omega\,\alpha^u\left\{\frac{h}{i}\,\nabla_\mu - \left(\frac{e}{k} - m\,c\,i\right)q_\mu\right\}\Psi,$$

Paulischer Satz:

$$\omega\,\alpha^c\,\omega^{-1} = \overset{+}{\alpha}{}^c.$$

Beschränkt man sich auf reelle Koordinatensysteme im Spinraum, so kann $\omega$ trotzdem nicht durch $\eta$ ersetzt werden ($\nabla_\mu\eta$ ist ja auch dann nicht Null). Für $\overline{\Psi}\omega$ kann man ein neues Zeichen einführen[1]), bei der ersten Kurzschrift ist dies natürlich *unnötig*. Es mag die Praxis entscheiden, welche Kurzschrift vorzuziehen ist, beide sind jetzt in invarianter Weise wohlfundiert.

[1]) $\Psi^+$ bei Pauli.

# Bemerkung zu der Arbeit der Herren W. Gerlach und W. Schütz: Untersuchungen an Radiometern. IV.

Von **Otto Lexon** in Stuttgart-Korntal.

Die Herren Prof. Gerlach und Dr. Schütz veröffentlichten in Bd. 78, Heft 1 und 2 dieser Zeitschrift unter obenstehendem Titel die wichtigsten Teile meiner Zulassungsarbeit zum württembergischen Staatsexamen, darunter gerade auch die Teile, die ich vollständig unabhängig von ihnen erdacht und mit eigener Apparatur durchgeführt habe. Es ist bei Beurteilung der Arbeit zu beachten, daß die Druckmessung bei Luftfüllung der Gefäße mit dem Konvektionsmanometer in dem Gebiet von 1 bis $^1/_5$ mm Hg nicht befriedigend ist — in diesem Druckbereich mußten wichtige Messungen durchgeführt werden — und andere Apparate standen mir nicht zur Verfügung.

Ich kann diese Erklärung leider erst jetzt bringen, da ich nur durch Zufall und zu spät von der Veröffentlichung der Herren Prof. Gerlach und Dr. Schütz erfuhr[1]).

Zu vorstehender Zuschrift bemerken wir:

Die Bemerkung des Herrn Lexon beruht auf einer nach unserer Ansicht irrigen Auffassung von wissenschaftlicher Selbständigkeit.

Daß die Versuche von Herrn Lexon unter unserer Leitung mit sehr großer Sorgfalt ausgeführt worden sind, ist auf S. 58 unserer Mitteilung gebührend erwähnt. Wir fügen noch hinzu, daß die Untersuchungen über die Temperaturdifferenzen an Radiometern als Funktion des Druckes bereits von dem einen von uns (Gerlach) im Jahre 1927 durchgeführt worden waren und daß Herr Lexon das vorliegende Beobachtungsmaterial kontrollieren und erweitern sollte.

W. Gerlach. Wilh. Schütz.

[1]) Für die so liebenswürdige Überlassung eines Sonderabdruckes aus den Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 7, 1928 fühle ich mich Herrn Prof. Hettner zu herzlichem Dank verpflichtet.

# Zur Theorie des Atomkerns. II.

Von **E. N. Gapon** in Moskau.

(Eingegangen am 13. Januar 1933.)

In der vorliegenden Arbeit werden die Gesetze der Atomkernbildung in der Reihe Ar—Nd betrachtet.

In der vorhergehenden Arbeit war die Folgerung der Isotope in der Reihe He bis Ar gegeben[1]). Hier wollen wir die Gesetze betrachten, nach denen die Atomkerne der Reihe Ar bis Nd aufgebaut sind. In den großen Perioden des periodischen Systems kann das Prinzip $A \geqq 2Z$ nicht als Auswahlprinzip der möglichen Varianten dienen; denn von Ca angefangen ist die minimale Massenzahl gleich $2Z + 2$, und alle sechs Varianten können theoretisch realisiert werden.

Aus den allgemein bekannten Zahlen der Isotope von Aston können folgende Typen von Übergängen des Elements mit gegebener Atomnummer zu dem nach ihm folgenden festgestellt werden:

1. Eingelagert ein Proton ($1\,P$), Beispiele: $Zn_{70} \to Ga_{71} \to Ge_{72}$, $Se_{80} \to Br_{81} \to Kr_{82}$.
2. Eingelagert zwei Protone ($2\,P$), Beispiele: $Ti_{48} \to Cr_{50}$, $Ge_{72} \to Se_{74}$.
3. Eingelagert ein Proton und zwei Neutrone ($P\,2\,B$), Beispiele: $Sc_{45} \to Ti_{48}$, $Ar_{36} \to K_{39}$.
4. Eingelagert ein Neutron ($1\,B$), Beispiele: $Zn_{66} \to Zn_{67} \to Zn_{68}$, $Ge_{72} \to Ge_{73} \to Ge_{74}$.
5. Eingelagert zwei Neutrone ($2\,B$), Beispiele: $Se_{80} \to Se_{82}$, $Kr_{84} \to Kr_{86}$.

Diese fünf Übergangstypen sind in Tabelle 1 ausgeführt.

Tabelle 1.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| ($1\,P$) | ($2\,P$) | ($P\,2\,B$) | ($1\,B$) | ($2\,B$) |
| $Z_0 \to Z_0 + 1$<br>$A_0 \to A_0 + 1$ | $Z_0 \to Z_0 + 2$<br>$A_0 \to A_0 + 2$ | $Z_0 \to Z_0 + 1$<br>$A_0 \to A_0 + 3$ | $Z_0 \to Z_0$<br>$A_0 \to A_0 + 1$ | $Z_0 \to Z_0$<br>$A_0 \to A_0 + 2$ |

Wenn wir jetzt die sechs als Grundlage dienenden Varianten nehmen, so sind, Schema 1 bis 5 entsprechend, folgende Kombinationen möglich.

---

[1]) E. Gapon, ZS. f. Phys. **79**, 676, 1932; vgl. auch E. Gapon u. D. Iwanenko, Naturwissenschaften **20**, 792, 1932.

Tabelle 2.

| Variante I | Variante II | Variante III | Variante IV | Variante V | Variante VI |
|---|---|---|---|---|---|
| 1) $P, P, B, B$ | 6) $P, B, P, B$ | 7) $P, B, B, P$ | 10) $B, B, P, P$ | 14) $B, P, B, P$ | 15) $B, P, P, B$ |
| 2) $2P, B, B$ | 5) $P, P2B$ | 8) $P, 2B, P$ | 11) $2B, P, P$ | 9) $P2B, P$ | 16) $B, 2P, B$ |
| 3) $P, P, 2B$ | | 9) $P2B, P$ | 12) $B, B, 2P$ | | |
| 4) $2P, 2B$ | | 5) $P, P2B$ | 13) $2B, 2P$ | | |
| 5) $P, P2B$ | | | 9) $P2B, P$ | | |

Auswahlprinzip ist der Grundsatz: *Bei Elementen mit ungerader Ordnungszahl (oben $Z = 8$) ist die gerade Massenzahl unmöglich.* Dies Prinzip läßt nur Kombinationen zu, die ihren Ursprung in den Varianten I und IV haben. Die Varianten II, III, V und VI können nicht realisiert werden. Vom quantenmechanischen Standpunkt aus kann besagtes Prinzip so formuliert werden: *Es sind Kombinationen möglich mit der Einlagerung folgerecht in den Kern entweder von Protonen mit gleichen $n$, $l$, $m$ oder von Neutronen mit gleichen $n$, $l$, $m$.* D. h. in dem grundlegenden Schema der Atomkernbildung:

$$2\,P,\ 2\,B \rightarrow \text{Kern-}\alpha\text{-Teilchen}$$

werden beide Protone und beide Neutrone mit gleichen $n$, $l$, $m$ charakterisiert und im Spin unterschieden.

In Tabelle 3 sind Beispiele der Realisierung der Kombinationen gegeben, die aus den Variantan I und IV entspringen.

Tabelle 3.

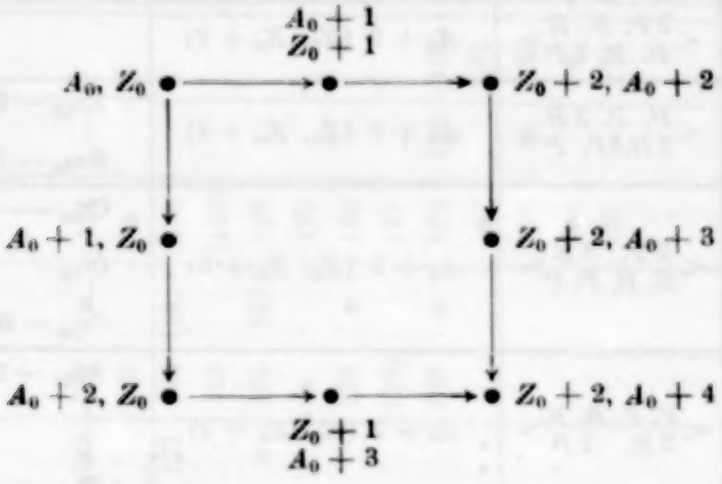
| | |
|---|---|
| 1) $P, P, B, B$ | $Zn_{68} \rightarrow Ga_{69} \rightarrow Ge_{70} \rightarrow Ge_{71} \rightarrow Ge_{72}$ |
| 2) $2P, B, B$ | $Te_{128} \rightarrow Xe_{130} \rightarrow Xe_{131} \rightarrow Xe_{132}$ |
| 3) $P, P, 2B$ | $Ce_{140} \rightarrow Pr_{141} \rightarrow Nd_{142} \rightarrow Nd_{144}$ |
| 4) $2P, 2B$ | $Ge_{72} \rightarrow Se_{74} \rightarrow Se_{76}$ |
| 5) $P, P2B$ | $Ca_{44} \rightarrow Sc_{45} \rightarrow Ti_{48}$ |
| 10) $B, B, P, P$ | $Ge_{72} \rightarrow Ge_{73} \rightarrow Ge_{74} \rightarrow As_{75} \rightarrow Se_{76}$ |
| 11) $2B, P, P$ | $Zn_{68} \rightarrow Zn_{70} \rightarrow Ga_{71} \rightarrow Ge_{72}$ |
| 12) $B, B, 2P$ | $Te_{128} \rightarrow Te_{129} \rightarrow Te_{130} \rightarrow Xe_{132}$ |
| 13) $2B, 2P$ | $Zr_{94} \rightarrow Zr_{96} \rightarrow Mo_{98}$ |
| 9) $P2B, P$ | $Ar_{36} \rightarrow K_{39} \rightarrow Ca_{40}$ |

Die Kombinationen der I-Variante wollen wir *direkte* Kombinationen, die der IV-Variante *umgekehrte* Kombinationen nennen. Wenn sich bei dem gegebenen Kern die direkte und die umgekehrte Kombination realisieren, so erscheint als Resultat das Auftreten der Isobaren, wie z. B.

$$\begin{array}{ll} P, P, B, B. & \\ & \nearrow In_{113} \rightarrow Sn_{114} \rightarrow Sn_{115} \searrow \\ & Cd_{112} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Sn_{116} \\ B, B, P, P. & \searrow Cd_{113} \rightarrow Cd_{114} \rightarrow In_{115} \nearrow \end{array}$$

Die direkte und die umgekehrte Kombination können einen Zyklus bilden. In dem Zyklus sind alle möglichen Atomkerne von $Z_0$, $A_0$ bis $Z_0 + 2$, $A_0 + 4$ eingeschlossen. Immerhin realisieren sich nicht alle aus den erlaubten Kombinationen aufgebaute Zyklen.

Wenn wir den aus $P$, $P$, $B$, $B$ und $B$, $B$, $P$, $P$ aufgebauten normalen Zyklus betrachten, welcher schematisch folgendermaßen dargestellt werden kann:




*so können im Zyklus nur diejenigen Atomkerne ausfallen, welche ein unpaariges Proton oder ein unpaariges Neutron haben.* Bei der folgerechten Einlagerung von zwei Protonen und zwei Neutronen bilden sich Kern-$\alpha$-Teilchen, deren resultierender Vektor $j$ gleich Null ist. Dabei kann sich die geschlossene Gruppierung $(2\,P\,2\,B)$ entweder aus zwei geschlossenen Gruppierungen $(2\,P)$, $(2\,B)$ oder als $2\,(P\,B)$ bilden. Demgemäß haben wir zwei augenscheinliche Schemata, in denen mit den Zeichen * und † das Ausfallen des Kerns mit unpaarigem Proton und unpaarigem Neutron angedeutet ist.

Tabelle 4.

| Schema I. | $1\,P^*$ | $1\,B\dagger$ | Schema II. | $1\,P^*$ | $1\,B\dagger$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $(2\,P)$ | $(2\,B)$ | | $2\,P$ | $2\,B$ |
| | $(2\,P)\,1\,B\dagger$ | $1\,P\,(2\,B)^*$ | | $1\,P\,(PB)^*$ | $(PB)\,1\,B\dagger$ |
| | $(2\,P)(2\,B)$ | $(2\,P)(2\,B)$ | | $2\,(PB)$ | $2\,(PB)$ |

Auf diese Weise erhalten wir als Endergebnis sechs grundlegende Zyklen, deren Charakteristiken und Beispiele in Tabelle 5 gegeben sind

Außer diesen sechs Zyklen gibt es noch Zyklen, die aus $P$, $P\,2\,B$ und der geraden Zahl $B$ aufgebaut sind (siehe Zyklus $Ar_{36} - Ca_{44}$). Sie werden von dem Zyklus C (I†) hergeleitet, was aus dem Schema verständlich ist.

Tabelle 5.

| Bezeichnung des Zyklus | Schema des Zyklus | Schema der Isobaren | Beispiele des Zyklus |
|---|---|---|---|
| A | $<^{P,\ P,\ B,\ B}_{B,\ B,\ P,\ P}>$ | $A_0+1\ (Z_0,\ Z_0+1)$<br>$A_0+2\ (Z_0,\ Z_0+2)$<br>$A_0+3\ (Z_0+1,\ Z_0+2)$ | $Cd_{112}$ — $In_{113}$ — $Sn_{114}$<br>$Cd_{113}$ — $Sn_{115}$<br>$Cd_{114}$ — $In_{115}$ — $Sn_{115}$ |
| B (I*) | $<^{2P,\ B,\ B}_{B,\ B,\ 2P}>$ | $A_0+2\ (Z_0,\ Z_0+2)$ | |
| C (I†) | $<^{P,\ P,\ 2B}_{2B,\ P,\ P}>$ | $A_0+2\ (Z_0,\ Z_0+2)$ | $Zn_{68}$ — $Ga_{69}$ — $Ge_{70}$<br>$Zn_{70}$ — $Ga_{71}$ — $Ge_{72}$ |
| D (II*) | $<^{2P,\ 2B}_{B,\ B,\ P,\ P}>$ | $A_0+2\ (Z_0,\ Z_0+2)$ | $Cr_{52}$ — $Fe_{54}$<br>$Cr_{53}$<br>$Cr_{54}$ — $Mn_{55}$ — $Fe_{56}$ |
| E (II†) | $<^{P,\ P,\ B,\ B}_{2B,\ \ 2P}>$ | $A_0+2\ (Z_0,\ Z_0+2)$ | $Se_{80}$ — $Br_{81}$ — $Kr_{82}$<br>$Kr_{83}$<br>$Se_{82}$ — $Kr_{84}$ |
| F (*†) | $<^{2P,\ 2B}_{2B,\ 2P}>$ | $A_0+2\ (Z_0,\ Z_0+2)$ | $Xe_{134}$ — $Ba_{136}$<br>$Xe_{136}$ — $Ba_{138}$ |

Auf Grund der oben auseinandergesetzten Erwägungen ist eine genetische Tabelle der Isotope von $Ar_{36}$ bis seltene Erden aufgebaut: Tabelle 6: Kerne Ar bis Sr, Tabelle 7: Kerne Y bis Nd. In den Tabellen 6 und 7 sind

Tabelle 6. Isotopennetz von Ar bis Sr.

| 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ar | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | Rb | Sr |
| 36 | 39 | 40 | | | | | | | | | | ↓ | | | | | | | | |
| ● | | ● | | | | | | | | | | 67 | | | | | | | | |
| ● | | ● | | | | | | | | | | 68 | 69 | 70 | | | | | | |
| ● | | ● | | | | | | | | | | ● | | ● | | | | | | |
| 40 | 41 | 44 | 45 | 48 | ● | 50 | | | | | | 70 | 71 | 72 | ● | 74 | | | | |
| | | | | (49) | | ● | | | | | | | | 73 | | ● | | | | |
| | | | | 50 | 51 | 52 | ● | 54 | | | | | | 74 | 75 | 76 | ● | 78 | | |
| | | | | | | 53 | | ● | | | | | | 75 | | 77 | | ● | | |
| | | | | | | 54 | 55 | 56 | ● | 58 | | | | 76 | (77) | 78 | 79 | 80 | | |
| | | | | | | | | (57) | | ● | | | | ● | | (79) | | (81) | | |
| | | | | | | | | (58) | 59 | 60 | | | | (78) | ● | 80 | 81 | 82 | | |
| | | | | | | | | | | (61) | | | | | | ● | | 83 | | |
| | | | | | | | | | | (62) | 63 | 64 | | | | 82 | ● | 84 | 85 | 86 |
| | | | | | | | | | | ● | | ● | | | | | | ● | | ● |
| | | | | | | | | | | (64) | 65 | 66 | | | | | | 86 | 87 | 88 |
| | | | | | | | | | | | | ↓ | | | | | | | | |

Tabelle 7. Isotopennetz von Y bis Nd.

| 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Y | Zr | Nb | Mo | | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | J | Xe | Cs | Ba | La | Ce | Pr | Nd |
| 89 | 90 | • | 92 | | | | | | | | ↓ | | | | | | | | | | |
| | (91) | | • | | | | | | | | 119 | | | | | | | | | | |
| | 92 | 93 | 94 | • | 96 | | | | | | 120 | 121 | 122 | • | 124 | | | | | | |
| | (93) | | 95 | | • | | | | | | 121 | | 123 | | • | | | | | | |
| | 94 | (95) | 96 | (97) | 98 | | | | | | 122 | 123 | 124 | (125) | 126 | | | | | | |
| | • | | 97 | | 99 | | | | | | • | | 125 | | (127) | | | | | | |
| | 96 | • | 98 | (99) | 100 | | | | | | 124 | • | 126 | 127 | 128 | | | | | | |
| | | | • | | 101 | | | | | | | | • | | 129 | | | | | | |
| | | | 100 | • | 102 | (103) | (104) | | | | | | 128 | • | 130 | | | | | | |
| | | | | | • | | • | | | | | | (129) | | 131 | | | | | | |
| | | | | | 104 | (105) | (106) | 107 | (108) | | | | 130 | • | 132 | 133 | (134) | | | | |
| | | | | | | | • | | • | | | | | | • | | 135 | | | | |
| | | | | | | | (108) | 109 | 110 | • | 112 | | | | 134 | • | 136 | | | | |
| | | | | | | | | | 111 | | • | | | | • | | • | | | | |
| | | | | | | | | | 112 | 113 | 114 | | | | 136 | • | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 |
| | | | | | | | | | 113 | | 115 | | | | | | | | • | | • |
| | | | | | | | | | 114 | 115 | 116 | | | | | | | | 142 | (143) | 144 |
| | | | | | | | | | • | | 117 | | | | | | | | | | 145 |
| | | | | | | | | | 106 | • | 118 | | | | | | | | | | 146 |
| | | | | | | | | | | | ↓ | | | | | | | | | | ↓ |

mit dem Zeichen — die Kerne angedeutet, die auf Grund der oben entwickelten Erwägungen aus dem Isotopennetz ausfallen.

Wir wollen folgende Abweichungen des Tabelleninhalts vom experimentellen Material beachten. Die Prinzipe des Aufbaues der Zyklen fordern:

1. Ausschluß folgender Atomkerne aus dem Isotopennetz: $Ge_{71}$, $Ge_{77}$, $Sr_{87}$, $Te_{127}$, $Ba_{13}$,

2. Aufnahme in die Tabelle folgender Kerne, die nach den bestehenden Methoden nicht entdeckt sind:

$Ti_{49}$, $Fe_{57}$, $Fe_{58}$, $Ni_{61}$, $Ni_{62}$, $Ni_{64}$, $Ge_{78}$, $As_{77}$, $Se_{79}$, $Kr_{81}$, $Zr_{91}$, $Zr_{93}$, $Nb_{95}$, $Cd_{108}$, $Te_{129}$, $J_{125}$, $Xe_{127}$, $Ba_{134}$, $Pr_{143}$.

3. Aufnahme in die Tabelle folgender Kerne, deren Massenspektrum nicht erforscht ist:

Nr. 43: 97 und 99, $Rh_{103}$, $Rh_{105}$, $Pd_{104}$, $Pd_{106}$, $Pd_{108}$.

---

## Berichtigung

zu der Arbeit: Über die Einstrahlung der Richtungsquantelung. II [1]).

Von **R. Frisch** und **E. Segrè**.

In der Anmerkung auf S. 610 ist auf einen kurzen Auszug aus Teil I und II hingewiesen, der in der Nature erschienen ist. Die genaue Angabe ist durch ein Versehen weggeblieben; sie lautet Nature **130**, 892, 1932.

[1]) ZS. f. Phys. **80**, 610, 1933.

---

## Berichtigung

zu der Arbeit: Die Eigenschwingungen der Gruppe $SiO_4$ [1]).

Von **J. Weiler.**

S. 624, Z. 20, lies: die Aufspaltung der Linie 827 (821—832) $cm^{-1}$ statt 576 $cm^{-1}$.

[1]) ZS. f. Phys. **80**, 617—628, 1933.

---

# Zur Theorie der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen.

Von **Wolfgang Kroll** zurzeit in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Februar 1933.)

Es wird der Koeffizient der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen nach der Blochschen Theorie gerechnet, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Die gute Übereinstimmung[1]) der nach der Theorie von Bloch[2]) berechneten elektrischen Leitfähigkeit mit dem Experiment läßt vermuten, daß aus bisher unaufgeklärten Gründen die Wechselwirkung zwischen Elektronen und elastischen Wellen nicht die Rolle spielt, wie man sie nach der Theorie von Peierls[3]) erwarten sollte. Es erscheint daher interessant, nachzuprüfen, ob die Blochsche Theorie auch die Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen richtig wiederzugeben vermag.

Das Ergebnis der Rechnung ist eine Formel für den Koeffizienten der Wärmeleitung, die nur für sehr tiefe Temperaturen bis etwa $^1/_{10}\,\Theta$ Gültigkeit hat. Die befriedigende Übereinstimmung unserer Formel mit einer Messung an Lithium zeigt, daß man schon mit der Blochschen Theorie die Wärmeleitung richtig erhält.

Für den elektrischen Strom $i$ und den Wärmestrom $w$ gelten die Gleichungen[4]):

$$\left.\begin{aligned} i &= eK_1\left(eF - kT\frac{\partial \lg A}{\partial x}\right) - e\frac{K_2}{T}\frac{\partial T}{\partial x},\\ w &= K_2\left(eF - kT\frac{\partial \lg A}{\partial x}\right) - \frac{K_3}{T}\frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Unter Verwendung unserer Lösung[5]) der statistischen Fundamentalgleichung sind dabei

$$K_1 = \frac{8\,h c^4 d}{3\,\pi^2 (kT)^3} \sum_{\nu=0}^{\infty} d_\nu^{(3/2)} b_{\nu+1}^{(3/2)},$$

$$K_2 = \frac{8\,h c^4 d}{3\,\pi^2 (kT)^3} \sum_{\nu=0}^{\infty} d_\nu^{(3/2)} b_{\nu+1}^{(5/2)} = \frac{8\,h c^4 d}{3\,\pi^2 (kT)^3} \sum_{\nu=0}^{\infty} d_\nu^{(5/2)} b_{\nu+1}^{(3/2)},$$

$$K_3 = \frac{8\,h c^4 d}{3\,\pi^2 (kT)^3} \sum_{\nu=0}^{\infty} d_\nu^{(5/2)} b_{\nu+1}^{(5/2)},$$

[1]) E. Grüneisen, Leipziger Vorträge 1930.
[2]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1924.
[3]) R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **4**, 121, 1930.
[4]) L. Nordheim, Ann. d. Phys. (5) **9**, 607, 1931.
[5]) W. Kroll, ZS. f. Phys. **80**, 50, 1933.

worin

$$d_0^{(n)} = \frac{1}{D}\begin{vmatrix} b_1^{(n)} & kTa_{12} & k^2T^2a_{13} & \cdots \\ b_2^{(n)} & b_{22}+k^2T^2a_{22} & kTa_{23} & \cdots \\ b_3^{(n)} & kTa_{23} & b_{33}+k^2T^2T_{33} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix},$$

$$d_1^{(n)} = \frac{1}{D}\begin{vmatrix} k^2T^2a_{11} & b_1^{(n)} & k^2T^2a_{13} & \cdots \\ kTa_{12} & b_2^{(n)} & kTa_{23} & \cdots \\ k^2T^2a_{13} & b_3^{(n)} & b_{33}+k^2T^2a_{33} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix},$$

$b_{\nu+1}^{(n)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon^\nu E^n \,\mathrm{d}\varepsilon}{(1+e^\varepsilon)(1+e^{-\varepsilon})}$ und die $a_{\mu\nu}$ die von uns definierten Konstanten sind. Ferner ist

$$D = \begin{vmatrix} k^2T^2a_{11} & kTa_{12} & k^2T^2a_{13} & \cdots \\ kTa_{12} & b_{22}+k^2T^2a_{22} & kTa_{23} & \cdots \\ k^2T^2a_{13} & kT_{23} & b_{33}+k^2T^2a_{33} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}.$$

Aus (1) folgt nun unter der Bedingung, daß kein elektrischer Strom fließt:

$$w = \frac{K_2^2 - K_1K_3}{K_1T}\frac{\partial T}{\partial x},$$

woraus sich der Wärmeleitungskoeffizient ergibt:

$$\lambda = -\frac{K_2^2 - K_1K_3}{K_1T}.$$

Interessieren wir uns nur für das Glied mit der niedrigsten Potenz in $T$, so können wir unsere Entwicklungen mit dem dritten Gliede abbrechen und erhalten so unter Vernachlässigung kleiner Glieder

$$K_2^2 - K_1K_3 = -\frac{k^2T^2a_{11}b_{22}b_{33}^2}{D^2}[b_1^{(3/2)}b_2^{(5/2)} - b_1^{(5/2)}b_2^{(3/2)}]^2,$$

$$D = k^2T^2a_{11}b_{22}b_{33}, \quad K_1 = E_0^3b_{22}b_{33},$$

$$[b_1^{(3/2)}b_2^{(5/2)} - b_1^{(5/2)}b_2^{(3/2)}]^2 = \frac{\pi^4}{9}k^2T^2E_0^6.$$

Der Koeffizient der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen ist also in dieser Näherung:

$$\lambda = \frac{8\pi^2hc^4\,\mathrm{d}E_0^3}{27\,b_{22}kT^2} \quad \text{mit} \quad b_{22} = E_0\int_0^{\Theta/T}\frac{z^5|H|^2\,\mathrm{d}z}{(e^z-1)(1-e^{-z})} = E_0[z^5].$$

Die Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen[1]) ist:

$$\Lambda = \frac{8h^3\,\mathrm{d}E_0^3c^6k}{9\omega K^2(\xi_3)} \quad \text{mit} \quad (\xi^3) = \int_0^{k\Theta}\xi^3|H|^2\,\mathrm{d}\xi.$$

[1]) L. Nordheim, Ann. d. Phys. (5) 9, 607, 1931.

Daraus folgt also:

$$\frac{\Lambda}{\lambda} = \frac{3h^2c^2E_0}{\pi^2\omega K^2}\,\frac{[z^5]}{(\xi^3)}\,(kT)^2,$$

was mit $H = \text{const}$ und $\frac{h^2c^2E^0}{\omega K^2} = \frac{k^2\Theta^2}{2^{2/3}}$ übergeht in:

$$\frac{\Lambda}{\lambda} = \frac{3\cdot 2^{4/3}\cdot 5!}{\pi^2}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 = 91{,}9\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2. \qquad (2)$$

Unter der Annahme, daß die Theorie einen monotonen Abfall der Wärmeleitfähigkeit mit wachsender Temperatur liefert, so daß $\frac{\Lambda}{\lambda} \leqq 1$, kann Formel (2) nur für sehr tiefe Temperaturen gelten. Am zweckmäßigsten wird man sie an Metallen prüfen, die eine hohe Debyetemperatur haben. Leider steht

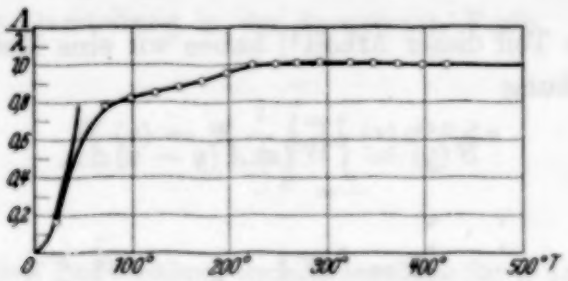



Fig. 1.

uns zur Prüfung nur eine Messung[1]) an Lithium zur Verfügung, bei dem $\Theta = 510^0$ ist. Es wurde gemessen $\lambda = 1{,}00$ bei $T = 23^0$ und $\Lambda = 0{,}170\,\frac{\text{cal}}{\text{cm sec Grad}}$. Daraus folgt $\left[\frac{\Lambda}{\lambda}\right]_{\text{exp.}} = 0{,}170$, während sich aus (2) ergibt:

$$\left[\frac{\Lambda}{\lambda}\right]_{\text{theor.}} = 0{,}187.$$

Die Meßkurve macht eine Annäherung an den parabolischen Verlauf bei tiefen Temperaturen plausibel, wie die Figur zeigt.

Die Übereinstimmung unserer Formel (2) mit der Erfahrung scheint uns zu beweisen, daß die idealen Bedingungen, für die Peierls seine Theorie hergeleitet hat, in den untersuchten Materialien nicht verwirklicht sind.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Heisenberg und Herrn Dr. Bloch für zahlreiche anregende Diskussionen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

[1]) C. C. Bidwell, Phys. Rev. **28**, 584, 1926.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.)

# Wahre und scheinbare Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II.

Von **H. C. Burger** und **P. H. van Cittert** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1933.)

Es wird die Konvergenz der im ersten Teil dieser Arbeit abgeleiteten Lösung der Integralgleichung für die wahre Intensitätsverteilung bewiesen und die Lösung nach verschiedenen Gesichtspunkten diskutiert.

1. Im ersten Teil dieser Arbeit[1]) haben wir eine Methode zur Lösung der Integralgleichung

$$S(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\, A(y-x)\, \mathrm{d}x, \tag{1}$$

oder abgekürzt

$$S = \int W A$$

mitgeteilt, die angibt, in welcher Weise die wahre Intensitätsverteilung $W$ innerhalb einer Spektrallinie durch die Apparatsverteilung $A$ zu einer scheinbaren Verteilung $S$ verzerrt wird. Es fragt sich nun, ob die dort in Reihenform gegebene Lösung

$$W = S + (S - S_1) + (S - 2S_1 + S_2) + \cdots$$

konvergent ist. Schon früher haben wir diese Reihe in der summierten Form:

$$W_n = nS - \frac{n(n-1)}{2!} S_1 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} S_2 - \cdots \pm S_{n-1} \tag{2}$$

geschrieben und wir müssen also zeigen, daß

$$\lim_{n=\infty} W_n = W$$

ist. Dies läßt sich durch Darstellung der Funktionen $W$, $A$ und $S$ durch Fourierintegrale erreichen. Diese Darstellung ist immer möglich, weil die Funktionen ihrer physikalischen Bedeutung gemäß für große positive oder negative Werte der Variablen verschwinden.

---

[1]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **79**, 722, 1932.

Bekanntlich ist:

$$W(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \mathfrak{C}_W(\nu)\cos\nu x\,\mathrm{d}x + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \mathfrak{S}_W(\nu)\sin\nu x\,\mathrm{d}x,$$

wobei

$$\mathfrak{C}_W(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\cos\nu x\,\mathrm{d}x \quad \text{und} \quad \mathfrak{S}_W(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\sin\nu x\,\mathrm{d}x. \tag{3}$$

Setzen wir

$$\mathfrak{C}_W(\nu) - i\,\mathfrak{S}_W(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x)e^{-i\nu x}\,\mathrm{d}x = J_W(\nu), \tag{4}$$

so läßt sich diese Darstellung in der komplexen Form

$$W(x) = \Re\,\frac{1}{\pi}\int_0^\infty J_W(\nu)e^{i\nu x}\,\mathrm{d}\nu \tag{5}$$

schreiben.

Setzen wir diese Entwicklung und die analoge für $A(x)$ in die Integralgleichung (1) ein, so bekommt man nach einiger Rechnung

$$S(y) = \frac{1}{\pi}\,\Re\int_0^\infty J_W(\nu)J_A(\nu)e^{i\nu y}\,\mathrm{d}\nu.$$

Also erhalten wir die sehr einfache Beziehung

$$J_S = J_W J_A, \tag{6}$$

oder reell geschrieben

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{C}_S &= \mathfrak{C}_W\mathfrak{C}_A - \mathfrak{S}_W\mathfrak{S}_A\\ \mathfrak{S}_S &= \mathfrak{S}_W\mathfrak{C}_A + \mathfrak{C}_W\mathfrak{S}_A\end{aligned}\right\} \tag{6a}$$

Aus dieser Beziehung folgt die Existenz und die Eindeutigkeit der Lösung von (1).

Für die Berechnung von $W_n$ aus (2) brauchen wir die Funktionen $S_1S_2\ldots S_k$ und die Funktionen $A_1A_2\ldots A_k$[1]). Aus der Definition dieser Funktionen folgt unmittelbar

$$S_k = \int W A_k.$$

---

[1]) l. c. S. 723—724.

Die Funktionen $A_k$ entstehen aus der Apparatsfunktion $A$ durch wiederholte Verzerrung mit sich selbst. Aus (6) folgt also unmittelbar:

$$J_{A_1} = (J_A)^2$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$J_{A_k} = (J_A)^{k+1}.$$

Also ist

$$A_k(y) = \frac{1}{\pi} \Re \int_0^\infty (J_A(\nu))^{k+1} e^{i\nu y} \, \mathrm{d}\nu$$

und deshalb

$$S_k(y) = \frac{1}{\pi} \Re \int_0^\infty J_W(\nu) \{ J_A(\nu) \}^{k+1} e^{i\nu y} \, \mathrm{d}\nu.$$

Setzen wir dies in der endlichen Reihe (2) ein, so finden wir

$$J_{W_n} = J_W \left\{ n J_A - \frac{n(n-1)}{2!} I_A^2 + \cdots \pm J_A^n \right\}$$

oder

$$J_{W_n} = J_W \{ 1 - (1 - J_A)^n \}. \tag{7}$$

Für $n = \infty$ konvergiert das zweite Glied nach $J_W$ und es ist deshalb

$$\lim_{n=\infty} W_n = W,$$

wenn

$$|1 - J_A| < 1.$$

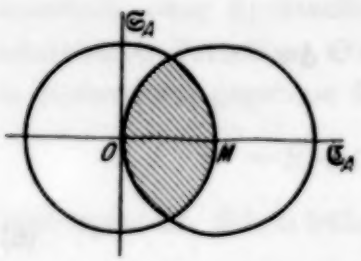


Fig. 1.

Also ist für

$$2\mathfrak{C}_A > \mathfrak{C}_A^2 + \mathfrak{S}_A^2$$

Konvergenz gesichert. Am besten übersieht man diese Bedingung in einer $\mathfrak{C}\mathfrak{S}$-Ebene (Fig. 1). Sie bedeutet, daß der darstellende Punkt innerhalb des Einheitskreises mit $M$ als Zentrum liegen soll. Weiter folgt aus

$$\mathfrak{C}_A(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x) \cos \nu x \, \mathrm{d}x, \qquad \mathfrak{S}_A(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x) \sin \nu x \, \mathrm{d}x$$

und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A(x) \, \mathrm{d}x = 1 \,^{1}),$$

wie leicht ersichtlich,

$$\mathfrak{C}_A^2 + \mathfrak{S}_A^2 < 1.$$

---

[1]) l. c. S. 722.

Also konvergiert die Lösung (2), wenn für alle $\nu$-Werte der $\mathfrak{S}\mathfrak{C}$-Punkt im schraffierten gemeinsamen Gebiet der zwei Einheitskreise um $O$ und $M$ als Mittelpunkt liegt.

Für symmetrische Apparatsfunktionen, wie sie bei fehlerfreien Apparaten fast immer vorkommen, ist $\mathfrak{S}_A = 0$, und die Lösung (2) konvergiert also, wenn $\mathfrak{C}_A$ positiv ist. Für eine Anzahl viel verwendeter Spektralapparate, z. B. das Fabry-Perotsche Interferometer, ist diese Bedingung erfüllt. Für asymmetrische Apparatsfunktionen ist eine beträchtliche Asymmetrie zulässig, bevor die Konvergenz nicht mehr gewährleistet ist.

Man kann die Lösung der Integralgleichung (1) auch auf andere Weise in Reihenform darstellen. Jede Reihe hat ihr eigenes Konvergenzgebiet in der $\mathfrak{C}_A\,\mathfrak{S}_A$-Ebene. Man hat dazu nur die mit (1) gleichwertige Integralgleichung

$$S_k = \int W A_k$$

in der angegebenen Weise zu lösen.

Eine immer konvergente Reihe bekommt man, wenn man die mit (1) gleichwertige Gleichung

$$U = \int W B \tag{8}$$

betrachtet, wo

$$B = \int A A^* \quad \text{mit} \quad A^*(x) = A(-x) \tag{9}$$

und

$$U = \int S A^*.$$

In der angegebenen Weise ist die Lösung von (8) zu schreiben:

$$W_n = n U - \frac{n(n-1)}{2!} U_1 + \cdots \pm U_{n-1}$$

oder

$$W_n = \int S \left\{ n A^* - \frac{n(n-1)}{2!} \int A^* B + \cdots \pm \int A^* B_{n-2} \right\}.$$

Für die Beurteilung der Konvergenz muß man $\mathfrak{C}_B$ und $\mathfrak{S}_B$ kennen. Aus (9) folgt

$$\mathfrak{C}_{A^*} = \mathfrak{C}_A \text{ und } \mathfrak{S}_{A^*} = -\mathfrak{S}_A,$$

also

$$\mathfrak{C}_B = \mathfrak{C}_A^2 + \mathfrak{S}_A^2 \text{ und } \mathfrak{S}_B = 0.$$

Weil also $\mathfrak{S}_B = 0$ und $\mathfrak{C}_B > 0$ ist, ist die Konvergenz immer gewährleistet.

Für die Praxis hat diese Lösung nur selten Bedeutung, weil die Annäherungen niedriger Ordnung Korrektionen auf die verzerrte Funktion $U = \int SA^*$, statt auf $S$ selbst geben. Man entfernt sich also erst von der wahren Funktion $W$, um sich dieser nachher in vielen Schritten asymptotisch zu nähern.

2. Mehrmals werden Funktionen, welche für die Werte $+\infty$ und $-\infty$ der Variable gleich Null werden, durch ihre „Momente" charakterisiert. Es besteht eine einfache Beziehung zwischen den Momenten der $n$-ten Annäherung $W_n$ und der wahren Funktion $W$. Aus (4):

$$J_f(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, e^{-i\nu x}\, \mathrm{d}x,$$

folgt durch Differenzierung:

$$\frac{\mathrm{d}^k J(\nu)}{\mathrm{d}\nu^k} = (-i)^k \int_{-\infty}^{+\infty} x^k f(x)\, e^{-i\nu x}\, \mathrm{d}x.$$

Für $\nu = 0$ gibt dies für die Momente $M_k^{(f)} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k f(x)\, \mathrm{d}x$:

$$M_k^{(f)} = i^k \left\{ \frac{d^k J(\nu)}{\mathrm{d}\nu^k} \right\}_{\nu=0} [1]). \tag{10}$$

Natürlich gilt diese Beziehung nur, wenn die Momente und die Differentialquotienten endlich sind.

Die Momente $M_k^{(W_n)}$ der $n$-ten Annäherung $W_n$ folgen aus den Gleichungen (7) und (10):

$$M_k^{(W_n)} = i^k \left\{ \frac{\mathrm{d}^k J_{W_n}(\nu)}{\mathrm{d}\nu^k} \right\}_{\nu=0}$$

$$M_k^{(W_n)} = i^k \left\{ \frac{\mathrm{d}^k J_W(\nu)}{\mathrm{d}\nu^k} \right\}_{\nu=0} - i^k \left[ \frac{\mathrm{d}^k J_W(\nu)\,\{1 - J_A(\nu)\}^n}{\mathrm{d}\nu^k} \right]_{\nu=0}$$

oder

$$M_k^{(W_n)} = M_k^{(W)} - i^k \left[ \frac{\mathrm{d}^k J_W(\nu)\,\{1 - J_A(\nu)\}^n}{\mathrm{d}\nu^k} \right]_{\nu=0}.$$

[1]) Aus Formel (6) folgt durch Differenzierung:

$$\frac{\mathrm{d}^k J_s}{\mathrm{d}\nu^k} = \frac{\mathrm{d}^k J_W}{\mathrm{d}\nu^k} \cdot J_A + k \cdot \frac{\mathrm{d}^{k-1} J_W}{\mathrm{d}\nu^{k-1}} \cdot \frac{\mathrm{d} J_A}{\mathrm{d}x} + \frac{k(k-1)}{2!} \frac{\mathrm{d}^{k-2} J_W}{\mathrm{d}\nu^{k-2}} \cdot \frac{\mathrm{d}^2 J_A}{\mathrm{d}\nu^2} + \cdots J_W \frac{\mathrm{d}^k J_A}{\mathrm{d}\nu^k},$$

also

$$M_k^{(S)} = M_k^{(W)} M_0^{(A)} + k M_{k-1}^{(W)} M_1^{(A)} + \frac{k(k-1)}{2!} M_{k-2}^{(W)} M_2^{(A)} + \cdots M_0^{(W)} M_k^{(A)},$$

welche Beziehung kürzlich in anderer Weise von Ornstein und van Wyk abgeleitet worden ist (ZS. f. Phys. **78**, 734, 1932).

Hierin ist nach (4)

$$J_A(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x)\,\mathrm{d}x = 1 \quad \text{oder} \quad 1 - J_A(0) = 0,$$

daher ist leicht ersichtlich, daß für $k < n$

$$M_k^{(W_n)} = M_k^{(W)}.$$

Also hat die Annäherung $n$-ter Ordnung die Momente $M_0, M_1 \ldots M_{n-1}$ mit der gesuchten Funktion $W$ gemeinsam. Es ist leicht zu zeigen, daß bei geeigneter Wahl des Abszissennullpunktes von $A$ noch zwei weitere Momente von $W_n$ richtig sind. Man muß dazu das erste Moment von $A$ gleich Null machen[1]).

8. Eine für die Praxis wichtigere Frage ist die, wie weit durch unser Verfahren das Auflösungsvermögen des Spektralapparates vergrößert wird. Man muß dabei bedenken, daß durch das Auflösungsvermögen (oder Halbwertsbreite) ein Apparat noch nicht genügend gekennzeichnet wird; man muß dazu die ganze Apparatsfunktion kennen. Deshalb muß man nicht fragen, wie durch das Rechenverfahren das Auflösungsvermögen, sondern wie die Apparatsfunktion geändert wird, d. h. mit welcher Funktion $X_n$ man die wahre Intensitätsverteilung $W$ verzerren muß, um die gefundene $n$-te Annäherung $W_n$ zu erhalten. Mathematisch ausgedrückt ist dies:

$$W_n = \int W X_n.$$

Vergleicht man diese Gleichung mit (2):

$$W_n = nS - \frac{n(n-1)}{2!} S_1 + \cdots \pm S_{n-1}$$

$$= \int W \left\{ nA - \frac{n(n-1)}{2!} A_1 + \cdots \pm A_{n-1} \right\}$$

so sieht man unmittelbar, daß

$$X_n = nA - \frac{n(n-1)}{2!} A_1 + \cdots \pm A_{n-1}.$$

Mit der Fourierdarstellung der Funktionen $A_k$ läßt sich zeigen, daß $\lim_{n=\infty} X_n$ eine Zackenfunktion ist, welche nur für den Wert Null der Variable von Null verschieden ist. Das Auflösungsvermögen wäre in diesem Fall als unendlich zu betrachten. Aus der Fourierdarstellung von $X_n$ und aus Gleichung (10)

[1]) l. c. S. 729.

folgt weiter, daß das nullte Moment (Oberfläche) von $X_n$ gleich 1 ist, und daß die höheren Momente bis zum $(n+1)$-ten alle gleich Null sind.

In Fig. 2 geben wir ein Beispiel einer Apparatsfunktion $A = e^{-x^2} = X_1$ und von den ihr zugehörigen Funktionen $X_2$ und $X_5$. Wie man sieht, wird die Kurve mit wachsender Ordnung der Annäherung höher und schmäler und nähert sich also mehr und mehr der gewünschten Zackenfunktion. Außerdem treten negative Flügel auf, die den verzerrenden Einfluß von $X_n$ derart verringern, daß bei breiteren wahren Verteilungen $W_n$ schon bei niedriger Annäherung der Kurve $W$ fast gleich ist.

Fig. 2.

4. Wenn jedoch die Apparatsfunktion $A$ breit ist gegen die Struktur der wahren Funktion $W$, kann man nur in sehr hohen Annäherungen erwarten, der Wahrheit nahe zu kommen. In der Praxis werden die unvermeidlichen Meßfehler der Höhe der brauchbaren Annäherungen eine Grenze setzen, so daß unsere Methode scheitert. Auch die negativen Flügel von $X_n$ können in diesen Fällen feine Strukturen von $W$ kompensieren. Diese Schwierigkeiten können zum Teil behoben werden, wenn man sich zum Ziel setzt, nicht den ganzen verzerrenden Einfluß der Apparatsfunktion, sondern nur einen Teil davon zu eliminieren. Man kann die Apparatsfunktion $A$ betrachten als die Verzerrung irgendeiner Funktion $B$ mit einer anderen Funktion $C$:

$$A = \int BC,$$

und man kann versuchen, für $B$ und $C$ „vernünftige" Funktionen vom Typus einer Apparatsfunktion zu finden und dann die scheinbare Intensitätsverteilung z. B. mit $B$ entzerren. Ist $B$ nicht zu breit, so erreicht man mit einer Annäherung niedriger Ordnung eine praktisch vollkommene Entzerrung nach $B$ und es bleibt nur die Verzerrung mit der Funktion $C$, welche schmäler als $A$ ist, übrig.

# Zur Deutung der experimentellen Bestimmung der mittleren spezifischen Ionisation der Höhenstrahlung aus vergleichenden Messungen mit Ionisationskammer und einem Zählrohr.

Von **W. Kolhörster** in Potsdam und **L. Tuwim** in Paris.

(Eingegangen am 7. Februar 1933.)

Der von Kolhörster und Tuwim experimentell bestimmte, für die klassische Theorie anomal hohe Wert der spezifischen Ionisation der Höhenstrahlung $k = 135$ Ionen/cm$^{-1}$ ist nach den neueren Ergebnissen der Quantenmechanik durchaus naturgemäß. Der Begriff spezifische Ionisation wird definiert und gezeigt, daß die angewandte Methode vollkommen dieser Definition entspricht, insofern 1. die Beziehung zwischen Stoßzahl und dem Quadrat des Sinus des Neigungswinkels der Zählrohrachse zur Vertikalen geradlinig, 2. $N_0$ unabhängig von den Zählrohrdimensionen ist, was beides nach den bisher ausgeführten Versuchen zutrifft. Die aus Auszählung von Bahnspuren in Nebelkammern von anderen Autoren erhaltenen niedrigeren Werte der spezifischen Ionisation können deshalb nicht als Argument gegen die hohen Werte herangezogen werden, wie es Locher versucht hat. Weitere Vorschläge zur Bestimmung von $k$ werden besprochen.

1. Zur experimentellen Bestimmung der spezifischen Ionisation der Höhenstrahlung haben wir seinerzeit die Beziehung $k = \frac{J_0}{N_0}$ abgeleitet und verwendet[1]). Dividiert man nämlich die von Höhenstrahlen in einem zylindrischen Ionisationsgefäß (Radius $r$, Länge $l$) in der Zeiteinheit gebildete gesamte Anzahl Ionenpaare $J \cdot \pi r^2 l$ durch die Summe aller im gleichen Gefäß pro Zeiteinheit zurückgelegten Weglängen der Höhenstrahlung $\Sigma l$, so ergibt sich

$$k = \frac{J\pi r^2 l}{\sum l} = \frac{J}{2\pi \sum_i \{N_0\}_{\mu_i} \cdot \Phi(\mu_i H)} = \frac{J}{2\pi N_0 \cdot \Phi(\mu H)} = \frac{J_0}{N_0}.$$

Diese Beziehung trifft auch für inhomogene Strahlen zu, wenn a) die Differenz der Parameter $(\bar{N}_0)_1$ und $(\bar{N}_0)_2$ sowie $\bar{\mu}_1$ und $\bar{\mu}_2$ des Vierparametergesetzes[2]) vernachlässigt werden kann, und b) die anderen Sätze der Tuwimschen Theorie[3]) über Normallage, geradlinige Beziehung zwischen Stoßzahl und

---

[1]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, Die Naturwissensch. **19**, 917, 1931; ZS. f. Phys. **73**, 130, 1931.

[2]) L. Tuwim, Journ. de phys. et le Radium (7) **3**, 614, 1932.

[3]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 360, 830.

Neigungswinkel sowie Unabhängigkeit des $N_0$ vom Zählrohrverhältnis gelten, wie sie bisher verifiziert worden sind[1]).

Die numerische Bestimmung führte zu dem Wert $k = 135$ Ionen/cm$^{-1}$ für Normalluft in Meereshöhe + 10 cm allseitige Bleiabschirmung und vor kurzem hat Johnson[2]) den sogar noch höheren Wert $k = 165$ Ionen/cm$^{-1}$ angegeben. Schon Bothe und Kolhörster[3]) hatten aus ihren ähnlichen Versuchen $k = 90$ geschätzt und ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß ihre Zahl deutlich größer zu sein scheint als die für sehr schnelle $\beta$-Strahlen angenommene ($k = 40$).

Aus Schätzungen an Bahnspuren bei Nebelkammeraufnahmen war Skobelzyn[4]) indessen zu dem Wert $k = 40$ gelangt und Locher[5]) hat neuerdings durch direkte Zählung der Ionen einiger Bahnspuren den Wert $k = 36$ Ionen/cm$^{-1}$ erhalten. Letzterer macht unserer Bestimmung gegenüber geltend, daß 1. die spezifische Ionisation längs eines individuellen Strahles viel kleiner als 135 Ionen/cm$^{-1}$ sein muß, 2. die Strahlen in Gruppen ankommen, woraus sich die höhere mittlere Gesamtionisation bei uns erklären könnte und 3. sein Wert $k = 36$ auch theoretisch gestützt werde. Da diese widersprechenden Ergebnisse nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich Ionisationskammer und Zählrohr bzw. Auszählung von Bahnspuren in Nebelkammern gewonnen wurden, erscheint eine Klärung der Sachlage durch Besprechung des methodischen und experimentellen Vorgehens notwendig.

2. Experimente über die Ionisierung durch sehr schnelle $\beta$-Teilchen liegen, soweit uns bekannt, nur in einem Energiebereich vor, welcher von dem der Höhenstrahlen um mehr als das Tausendfache übertroffen wird. Die Neigung für Höhenstrahlen ein $k = 40$ zu erwarten, beruht also auf Extrapolationen, die schon wegen des großen Energieunterschiedes naturgemäß unsicher sind. Sie führten nach älteren theoretischen Überlegungen zu den Annahmen, daß die spezifische Ionisation der $\beta$-Strahlen in unmittelbarer Nähe der Lichtgeschwindigkeit dem Wert $k = 40$ zustrebt (Lenard) oder sogar verschwindend klein wird (Swann). Die neue Wellenmechanik ergibt dagegen nach Williams[6]) für Elektronen von $10^9$ e-Volt eine Gesamt-

[1]) W. Kolhörster, Berl. Ber. 1932, S. 39; Die Naturwissensch. **20**, 895, 1932.
[2]) Thomas H. Johnson, Journ. Franklin Inst. **214**, 665, 1932 (dort S. 680).
[3]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929.
[4]) D. Skobelzyn, ebenda **54**, 686, 1929.
[5]) Gordon L. Locher, Phys. Rev. **39**, 883, 1932.
[6]) E. I. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 108, 1932 (S. 130).

ionisation von 70 Ionen/cm$^{-1}$, nach Carlson und Oppenheimer[1]) $k_{10^9\ e\text{-Volt}}$ das Doppelte des Minimalwertes und nach Bethe[2]) für das Verhältnis

$$\frac{k_{10^9\,e\text{-Volt}}}{k_{10^8\,e\text{-Volt}}} = \frac{3{,}46}{2{,}05} = 1{,}7, \text{ für } \frac{k_{10^{10}\,e\text{-Volt}}}{k_{10^8\ e\text{-Volt}}} = \frac{4{,}02}{2{,}05} = 2{,}0.$$

Bramley und Swann[3]) wollen aus wellenmechanischen Überlegungen zu dem Schluß kommen, daß zunächst das Minimum für $k$ bei einigen Millionen e-Volt und der darauf folgende langsame Anstieg auftreten, im weiteren Verlauf aber $k$ nach Erreichung eines Maximums wieder abfällt, so daß Elektronen von $10^{10}$ e-Volt nicht mehr direkt ionisieren. Diese Schlußfolgerungen von Bramley und Swann sind jedoch nur durch Einführung von Zusatzhypothesen ermöglicht worden. Nach Williams, Carlson und Oppenheimer, sowie Bethe, sollte also $k$ ein Minimum bei einigen Millionen e-Volt aufweisen, bei höheren Energien wieder langsam ansteigen und z. B. für $10^9$ e-Volt zumindest das 1,7fache des Minimalwertes erreichen. Dies steht in qualitativem Einklang mit unseren Schlußfolgerungen und widerspricht durchaus dem Wert $k = 40$, dessen frühere und nur theoretisch gestützte Bedeutung also heutzutage verloren ist.

3. Wir definieren als Ionisation im Einklang mit Handb. d. Phys. XXIV, S. 51, Berlin 1930, „die gesamte in Freiheit gesetzte Ladung, gleichgültig ob sie direkt von den Primärstrahlen oder aber erst von den Sekundärelektronen hervorgerufen wird", und demnach als spezifische Ionisation $k$ dasselbe, auf die Einheit der Bahnlänge bezogen. Ist nun der Höhenstrahl von einer beliebigen Anzahl von Sekundärstrahlen begleitet, so wird die Ionisation gleich derjenigen des gesamten Strahlenkomplexes. Um die mittlere spezifische Ionisation dann ganz allgemein zu definieren, ersetzen wir diesen Strahlenkomplex durch einen einzigen äquivalenten geradlinigen Strahl, indem die Bahnen der Sekundärstrahlen auf die als geradlinig vorausgesetzte Bahn des Primärstrahles normal projiziert werden. Die spezifische Ionisation $k$ des Höhenstrahles ist also die Anzahl Ionenpaare längs 1 cm Weglänge dieses äquivalenten Strahles, die die Summenwirkung aller Bestandteile des Strahlenkomplexes darstellt. Als Kriterium der Zugehörigkeit verschiedener Höhenstrahlungskorpuskeln zu ein und demselben Strahlenkomplex dient ihre Gleichzeitigkeit, die Zeuge der gemeinsamen Herkunft ist, da bei nicht allzu großen Zählrohren wegen des beträchtlichen zeit-

[1]) I. F. Carlson u. I. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **41**, 763, 1932 (S. 788).
[2]) H. Bethe, ZS. f. Phys. **76**, 293, 1932 (Tabelle 1, S. 298).
[3]) A. Bramley u. W. F. G. Swann, Phys. Rev. **41**, 393, 1932.

lichen Auflösungsvermögens der Zählwerke wohl kaum mehr als 1 Prozent Höhenstrahlen nicht zur Zählung gelangen.

Der Einwand, daß diese so definierte spezifische Ionisation nicht mit Sicherheit gemessen werden kann, weil Sekundärstrahlen sich so weit von der Bahn des Primärstrahles entfernen können, daß sie nicht alle vom Meßgefäß eingefangen werden, stellt sich durch folgende Überlegungen für Ergebnisse von langer Meßdauer als bedeutungslos heraus: Es ist von vornherein klar, daß die besagte Fehlerquelle für ein zylindrisches Meßgefäß mit vertikaler Achse, dessen Länge gering, dessen Radius aber sehr groß ist, vernachlässigt werden kann, ganz abgesehen davon, daß die Höhenstrahlenkorpuskeln nur wenig streuen. Weiter ist die Anzahl Ionenpaare in einem solchen sehr großen Gefäß, als Ionisationskammer betrachtet, aus Messungen mit Ionisationskammern gewöhnlicher Dimensionen berechenbar; denn die Anzahl der Ionenpaare pro Kubikzentimeter ist unabhängig vom Volumen der Kammer. Desgleichen kann man die Anzahl der Höhenstrahlen in einem solchen sehr großen Gefäß, als Zählrohr betrachtet, berechnen; sie ist einfach gleich $\pi r^2 n_H$, wo $n_H$ die mittlere Anzahl nicht gleichzeitiger Höhenstrahlen pro horizontale Flächeneinheit bedeutet und aus Messungen mit Zählrohren gewöhnlicher Abmessungen zu ermitteln ist[1]).

Unser methodisches Vorgehen bei der experimentellen Bestimmung der spezifischen Ionisation dürfte daher der Definition der spezifischen Ionisation vollkommen entsprechen.

4. Locher[2]) zählte die Anzahl Ionen einiger geradliniger Bahnspuren in der Wilsonkammer, folgert daraus $k = 36$ und schreibt (dort S. 887): "Kolhörster's and Tuwim's value of the specific ionization of cosmic ray particles is about 3,7 times as great as the author's. To explain this discrepancy ..., it would only be necessary, to assume that Tuwim's counter gave on the average one impulse for every 3 or 4 electrons traversing an equivalent volume of Kolhörster's ionization chamber". Man könnte danach die spezifische Ionisation aus $J_0$ und $N_0$ nicht bestimmen. Nach Abschnitt 3 dürften aber Lochers Einwände schon an sich hinfällig sein, da einzelne geradlinige Bahnspuren nur dann die spezifische Ionisation wirklich liefern, wenn sie von keinen gleichzeitigen begleitet sind. Betrachten wir trotzdem seine Beweisführung noch näher. Nach Lochers Erklärung müßten mindestens 66% der Höhenstrahlen Mehrfachbahnen sein, um welchen Betrag das Zählrohr zu wenig Einzel-

[1]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91, 360, 830.
[2]) Gordon L. Locher, Phys. Rev. **39**, 883, 1932.

strahlen anzeigt, während Locher nach seinen eigenen Angaben nur höchstens 19% Mehrfachbahnen (13% doppelte, 6% dreifache) beobachtet hat. So (S. 885): "Trackpictures showing groups: 20/148 = 13,5 percent (if the count is not restricted to thin straight tracks the ratio becomes: 33/177 = 18,6 percent)". Lochers Auszählungen können also entgegen seiner eigenen Meinung in keiner Weise mit unserem Werte $k = 135$ vereinigt werden und der Widerspruch ist anderswo zu suchen als Locher annimmt (Unsicherheit der Ionenzählung, Bearbeitung zu weniger Bahnspuren).

5. Es ergibt sich also, daß einfaches Auszählen einiger Bahnspuren von Nebelkammeraufnahmen zur Bestimmung der spezifischen Ionisation der Höhenstrahlung bereits methodisch ungeeignet ist. Ebenso verhält es sich mit dem Vorschlag von Hummel[1]), welcher $k$ aus Koinzidenzmessungen bestimmen will, weil a) eine beträchtliche Anzahl von Höhenstrahlen nicht koinzidenzfähig ist[2]) und b) die durch koinzidierende Höhenstrahlen allein hervorgerufene Ionisation von der durch die koinzidenzunfähigen nicht getrennt festgestellt werden kann. Dagegen bieten Ionisationskammern allein durch Bestimmung der Ionisierungsstärke und Ermittlung der Anzahl Höhenstrahlen aus Schwankungsbeobachtungen eine zutreffende Schätzung, wie Messerschmidt[3]) ($k = 110$) und Johnson[4]) ($k = 165$) zeigen konnten, wenn auch Messerschmidt dann gleich darauf eine gewagte Hypothese einführen zu müssen glaubt, um zu einem $k = 40$ zu gelangen.

*Potsdam*, Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums.

*Paris*, Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université, 28. Januar 1933.

---

[1]) N. I. Hummel, Phys. ZS. **33**, 503, 1932.
[2]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, Die Naturwissensch. **20**, 657, 1932.
[3]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932.
[4]) Thomas H. Johnson, Journ. Franklin Inst. **214**, 665, 1932.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischem Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

# Die Feldverzerrung einer ebenen Funkenstrecke, welche bei konstanter Spannung von einer ionisierenden Elektronenschicht durchlaufen wird.

Von **Johann J. Sämmer** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1933.)

Es wird bei Vernachlässigung der positiven Beweglichkeit die Feldverzerrung untersucht, die eine ionisierende Elektronenschicht bei konstanter Spannung hervorruft. Dabei wird vor allem das Maximum angegeben, das eintritt, wenn die Schicht die Anode erreicht hat.

Bei ebenen, parallelen Elektroden soll aus der Kathode ($x = 0$) eine Elektronenschicht austreten ($t = 0$), die durch den vorher ladungsfreien Plattenraum zur Anode ($x = D$) wandert. Dabei sei angenommen:

I. Die Spannung $U$ ist konstant. Die für $t = 0$ überall gleichgroße Feldstärke $E_B$ ist dann: $E_B = U/D$.

II. $E_B$ ist so groß, daß die Elektronen stoßionisieren können.

III. Die Elektronen, auch die neu erzeugten, liegen stets auf der gleichen Fläche, die eben unsere wandernde Schicht geometrisch darstellt. Der Abstand dieser Fläche von der Kathode sei mit $s$ bezeichnet.

IV. Die Elektronen besitzen die Geschwindigkeit $v = E_w \cdot r$, wobei $r = 3{,}33 \cdot 10^5 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec} \cdot \text{kV}}\right]$ gesetzt wird. Die Stoßzahl $\alpha$ ist ebenfalls eine, durch eine Gleichung[1]) oder Figur gegebene Funktion von $E_w$. $E_w$ bedeutet dabei $\frac{1}{2}(E_1 + E_2)$. Der Sprung der Feldstärke an der Schicht wird durch $E_2 - E_1$ dargestellt (Fig. 1). Die positive Beweglichkeit sei 0.

V. Die Flächenladungsdichte $N$ der Elektronenschicht sei bei dem Austritt aus der Kathode mit $N_K$ bezeichnet und es soll gelten $N_K = 1$ Elektron/cm$^2$ oder ungefähr $N_K = 10^{-19}$ Coulomb/cm$^2$ [2]).

Nach diesen Voraussetzungen liegt nun links von der Schicht eine bestimmte positive Raumladung $p$, deren Verteilung sich auch beim Weiter-

---

[1]) Wir wollen hier die Beziehung $\alpha = 0{,}14\,(E - 23)^2$ benutzen.

[2]) Der Faktor $k$, der zwischen Feld- und Ladungsgrößen (in kV und Coulomb gemessen) auftritt, ist $k = 1{,}13 \cdot 10^{10}$.

wandern der Schicht nicht mehr ändert. Negative Raumladung ist nach obigen Voraussetzungen in diesem Teil keine vorhanden. Wir haben also für $0 < x < s$, $\frac{dE}{dx} = -k \cdot p$, das nur eine Funktion des Ortes, aber nicht der Zeit ist, während rechts von der Schicht wegen Raumladungsfreiheit $\frac{dE}{dx} = 0$ gilt. In Fig. 1 sei die zu einer bestimmten Schichtstellung $s$ gehörige Feldkurve gegeben. Wir wissen nun, daß beim Weiterwandern der Schicht um $\Delta s$ das Feldkurvenstück 0 bis $s$ und $(s + \Delta s)$ bis $D$ um das gleiche Stück $\Delta E_2$ gehoben wird (um das gleiche Stück, weil die Schicht gleich viel positive und negative Ladungen erzeugt. Also:

$$E_{2,\,s+\Delta s} - E_{1,\,s} = \int_{s}^{s+\Delta s} (N - p)\,dx = 0.$$

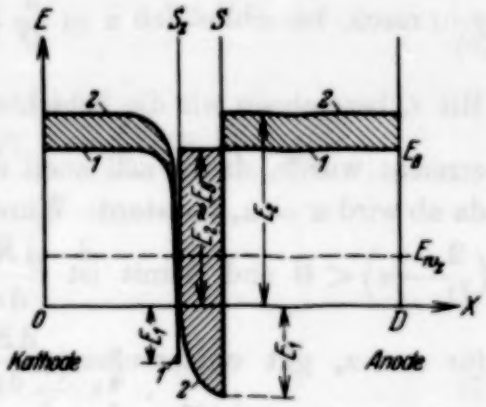



Fig. 1.
Fläche //// = Fläche \\\\
Kurve 1 = $E$ Verteilung für $s = s_2$
Kurve 2 = $E$ Verteilung für $s > s_2$

Das Stück $\Delta E_2$ muß die Konstanz von $U = \int_0^D E \cdot dx$ aufrechterhalten, und da diese Fläche bei dem Vorwärtsschreiten der Schicht um $\Delta s$, bei Vernachlässigung von unendlich kleinen Größen zweiter Ordnung, um das Stück $(E_2 - E_1) \cdot \Delta s$ verkleinert wird, so ist endlich wegen der Konstanz von $U$

$$\Delta E_2 \cdot D = \Delta s \cdot (E_2 - E_1)$$

oder

$$\frac{dE_2}{ds} = \frac{E_2 - E_1}{D}. \tag{1}$$

Nach Townsend ist nun

$$\frac{dN}{ds} = N \cdot \alpha,$$

und da gilt

$$E_2 - E_1 = k \cdot N,$$

so ist schließlich

$$\frac{d(E_2 - E_1)}{ds} = (E_2 - E_1) \cdot \alpha. \tag{2}$$

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$\frac{d(E_1 + E_2)}{ds} = (E_2 - E_1) \cdot \left(\frac{2}{D} - \alpha\right). \tag{3}$$

Da eine strenge Lösung auf Schwierigkeiten stößt, versuchen wir eine Annäherung. Zu diesem Zweck stellen wir bei der Schichtwanderung von 0 bis $D$ zunächst zwei Abschnitte fest. Erster Abschnitt: Die Feldverzerrung ist noch unmerklich (bis 10% von $E_B$). Zweiter Abschnitt: $E_1$ fällt sehr rasch (wobei die Schicht währenddessen nur um ein verhältnismäßig kurzes Stück weitergewandert ist), während $E_2$ noch nicht viel größer als $E_B$ geworden ist (eben wegen der geringen Verschiebung der Schicht, bei der die Feldverzerrung von Null an bedeutend wird). Deshalb sinkt auch $E_w$ sehr rasch, bis schließlich $\alpha = \frac{2}{D}$ ist. Nach (3) gilt dann $\frac{d(E_1 + E_2)}{ds} = 0$.

Mit $s_z$ bezeichnen wir die Schichtstellung, bei der zuerst der Wert $\alpha = \frac{2}{D}$ erreicht wurde, damit soll auch der zweite Abschnitt beendet sein. Von da ab wird $\alpha = \alpha_z$ konstant. Würde nämlich $\alpha > \alpha_z$, so ist in (3) der Faktor $\left(\frac{2}{D} - \alpha\right) < 0$ und damit ist $\frac{dE_w}{ds} < 0$, also müßte auch $\alpha$ fallen, und für $\alpha < \alpha_z$ gilt entsprechend $\frac{dE_w}{ds} > 0$. Aus $\alpha_z = \frac{2}{D}$ ergibt sich mit Hilfe der für $E$ und $\alpha$ gegebenen Beziehung:

$$E_{w_z} = 23 + \sqrt{\frac{14{,}2}{D}}.$$

Tatsächlich erreicht aber $E_w$ am Schluß des zweiten Abschnittes nicht den Wert $E_{w_z}$, wenn man die Feldverzerrung von Anfang an berücksichtigt, sondern wird sich diesem Wert nur asymptotisch nähern. Bei der Untersuchung einiger Fälle hat sich aber ergeben, daß, wenn einmal die Feldverzerrung merklich geworden ist, $E_w$ sich sehr rasch dem Werte $E_{w_z}$ nähert und so unsere Annahme berechtigt erscheint.

Wir berechnen nun die notwendigen Größen für das Ende des zweiten Abschnittes, wobei der Einfluß der Feldverzerrung auf $\alpha$ noch unberücksichtigt bleiben kann. Also gilt:

$$N_s = N_K \cdot e^{\alpha_B \cdot s_z} = \frac{1}{k}(E_B - E_1), \quad [\alpha_B = \alpha(E_B)], \tag{4}$$

weil ja bis $s = s_z$ sich $E_2$ kaum von $E_B$ unterscheidet. Es ist aber:

$$E_{w_z} = \frac{1}{2}(E_1 + E_B) = 23 + \sqrt{\frac{14}{D}},$$

damit wird aus (4)

$$k \cdot N_s + 2 \cdot E_{w_z} = 2 E_B$$

oder

$$k \cdot N_z = 2\left(E_B - 23 - \sqrt{\frac{14}{D}}\right), \tag{4a}$$

und mit (4)

$$s_z = \frac{1}{\alpha_B} ln \frac{2\left(E_B - 23 - \sqrt{\frac{14}{D}}\right)}{k \cdot N_K}. \tag{5}$$

Für $s > s_z$ gilt dann wieder (2) mit konstantem $\alpha$, wobei aber diesmal $\alpha = \alpha_z$ ist. Also:

$$N = N_z \cdot e^{\frac{2}{D}(s - s_z)}. \tag{6}$$

Es ist aber

$$N = \frac{1}{k}(E_2 - E_1) \quad \text{und} \quad E_{w_z} = \frac{1}{2} \cdot (E_1 + E_2),$$

also

$$E_2 = E_{w_z} + \frac{N}{2} \cdot k$$

und schließlich mit (6)

$$E_2 = \left(23 + \sqrt{\frac{14}{D}}\right) + k \cdot \frac{N_z}{2} \cdot e^{\frac{2}{D} \cdot (s - s_z)}, \tag{7}$$

wobei $N_z$ aus (4a) einzusetzen ist.

Vor allem interessiert jetzt das größte $E_2$, das offenbar erreicht wird, wenn $s = D$ ist. Wir haben dann, aus (7) mit (4a), (5) und $s = D$:

$$E_{2D} = 23 + \sqrt{\frac{14}{D}} + 3{,}7\left(2 \cdot \left[E_B - 23 - \sqrt{\frac{14}{D}}\right]\right)^{\left(1 - \frac{2}{D \cdot \alpha_B}\right)} \cdot (k \cdot N_K)^{\frac{2}{D \cdot \alpha_B}} \tag{8}$$

$$[s_z < D].$$

In Fig. 2 ist nun $E_{2D}$ für $N_K = 10^{-19}$ Coulomb/cm² in Abhängigkeit von $E_B$ und $D$ aufgetragen. Bei geeigneter Überspannung kommen wir also zu recht beachtlichen Feldverzerrungen. Daraus lassen sich entsprechende Schlüsse für den Durchbruch ziehen.

Die ganzen Überlegungen haben aber nur dann einen Sinn, wenn alle

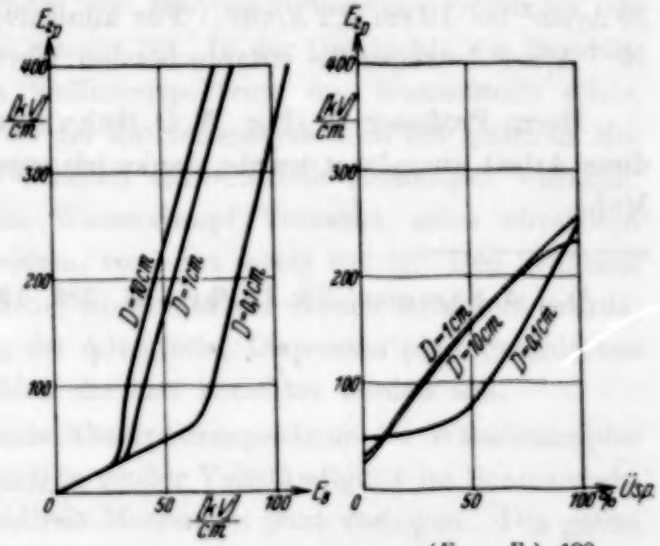



Fig. 2. Überspannung in $\% = \frac{(E_B - E_0) \cdot 100}{E_0}$
($E_0$ = Anfangsspannung/$D$)

Elektronen in der Front versammelt sind, denn wenn die Elektronen nicht genau in einer Fläche liegen, wird die Schicht sofort auseinandergezogen (senkrecht zur Bewegungsrichtung). Damit wird die Bildung vom $E_w = \frac{1}{2} \cdot (E_1 + E_2)$ hinfällig, und es ergibt sich auch keine negative Feldstärke mehr. Wir erhalten also mit unserer unendlich dünnen Schicht eine besonders starke Feldverzerrung.

Ein Vergleich mit der Arbeit[1]), bei der aus der Kathode ein konstanter Strom geschickt wurde, zeigt ungefähr:

Es ergibt sich bei kontinuierlichem Strom aus den vier damals ausgeführten Beispielen (Kathodenemissionsstrom $= 10^{-7}$ A/cm²) für $E$ an der Anode ($E_A$) und zum Vergleich bei der Schicht ($N_K = 10^{-10}$ Coulomb/cm²) für $E_2 = E_A$, wenn $s = D$, folgendes:

| $D$ cm | $E_B$ kV/cm | Überspannung % | (Elektronenstrom) $E_A$ kV/cm | (Elektronenschicht) $E_{2D}$ kV/cm |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 45 | 0 | 45 | 45 |
| 0,1 | 90 | 100 | 360 | 250 |
| 10 | 26,6 | 0 | 90 | 26,6 |
| 10 | 53,2 | 100 | 200 | 240 |

Bei 0,1 cm Schlagweite war damals $Q$ (Emissionsstrom × Zeit) ungefähr $10^3$ mal so groß wie hier (beidemal 100% Überspannung). Für große $D$ verschwindet ja die Bedeutung der Größenordnung des Emissionsstromes überhaupt.

Endlich beträgt $i$ (äußerer Strom) für $s = D$ hier bei 0,1 cm ungefähr 20 A/cm² bei 10 cm 0,2 A/cm². Für kontinuierlichen Emissionsstrom von $10^{-7}$ A/cm² betragen die entsprechenden Werte 100 A/cm² und 0,4 A/cm².

Herrn Professor Dr.-Ing. W. O. Schumann, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, danke ich ergebenst für die Anregung und Mühe.

---

[1]) J. J. Sämmer, ZS. f. Phys. **81**, 383, 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität.)

# Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. II.

Von **W. Baumann** und **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1933.)

**Analysiert werden die sechs Wasserdampfbanden mit der Schwingungskombination ($v_\sigma v_\pi v_\delta$): $\lambda$ 9420 (120), $\lambda$ 9060 (300), $\lambda$ 8227 (121) und $\lambda$ 7227 (130). Sie sind als starke Absorptionsbanden im Sonnenspektrum vorhanden, und unsere Analyse umfaßt etwa ein Drittel der gemessenen atmosphärischen Linien, erstreckt sich aber vorläufig nur bis zum $J$-Wert 4. Dies ist aber ausreichend, um die Moleküldaten angeben zu können: Nullinien der Banden, die drei Trägheitsmomente, die Koppelungsglieder mit der Schwingung, Valenzwinkel und Kernabstand.**

An Hand der Theorie des unsymmetrischen Kreisels wurde im ersten Teil[1]) dieser Arbeit das Verfahren gebracht, wie bei einem mehratomigen Molekül die Feinstruktur seiner Banden zweckmäßig zu analysieren ist. Bei dem vorwiegend serienlosen Charakter dieser Bandenstruktur kommt hier nur ein Verfahren in Betracht, das wirklich Aussicht auf Erfolg hat: Die altbewährte Methode der Termtrennung durch Kombinationsbeziehungen, gekennzeichnet durch ein systematisches Aufsuchen konstanter Schwingungsdifferenzen. Sie setzt jedoch stets ein umfangreiches und sehr sorgfältig ausgemessenes Wellenlängenmaterial voraus, da die Zahl der zufälligen Übereinstimmungen von Frequenzdifferenzen größer ist, als man in der Regel anzunehmen geneigt ist. In der Geschichte der Bandenspektroskopie hatten wir im Viellinienspektrum des Wasserstoffs schon einmal einen ähnlichen Fall, wo die Bandenanalyse nach der gleichen Methode erst dann gelang, als wirklich einwandfreie Messungen vorlagen. So brachten denn auch beim Wasserdampf Versuche, seine ultraroten Schwingungsbanden zu analysieren, zunächst wenig Erfolg. Den Schlüssel zu ihrer Analyse, die im ersten Teil der Arbeit bereits mitgeteilt wurde, lieferte erst die Untersuchung der mit großer Dispersion photographierten Banden unterhalb von 1 $\mu$, über die hier berichtet werden soll.

*a) Messungen.* Das gesamte Absorptionsspektrum des Wasserdampfes dieser Spektralgegend findet sich in großer Vollständigkeit im Sonnenspektrum wieder, von dem einwandfreie Messungen jetzt vorliegen. Das ganze

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **81**, 313, 1933.

Sonnenspektrum herauf bis zu 1 μ ist nämlich kürzlich bei einer mittleren Genauigkeit von einigen 0,001 Å auf dem Mt. Wilson neu vermessen worden. Das umfangreiche Zahlenmaterial von 22000 Linien wurde zusammengestellt in der „Revision of Rowlands Preliminary Table of Solar Spectrum Wavelengths"[1]). Innerhalb des hier zur Diskussion stehenden Wellenlängenbereiches von λ 7100 bis λ 10000 Å bringt diese Tabelle 2226 Linien, von denen 1132 als atmosphärische Linien identifiziert wurden. Sie gehören alle — abgesehen von den 54 bekannten Linien der $O_2$-Bande bei λ 7600 — dem Wasserdampf an. Eingeordnet wurden von diesen Linien 326, also etwa ein Drittel. Zur weiteren Vervollständigung des Absorptionsspektrums unserer Erdatmosphäre haben wir aber auch selbst das Sonnenspektrum im Bereiche λ 7600 bis λ 8800 bei tiefem Sonnenstand (Äquivalentschichtdicke der Atmosphäre rund 30 km) in der ersten Ordnung eines 6 m-Konkavgitters photographiert und neu vermessen[2]). Unsere Tabelle bringt bei einer durchschnittlichen Meßgenauigkeit von 0,003 Å insgesamt 2532 Linien, von denen 1443 in der Rev. of the Preliminary Table nicht enthalten sind. Es handelt sich hier aber ausschließlich um ganz schwache Linien der Intensität — 1 bis — 3, die wohl vorwiegend atmosphärische Linien sind. Einige konnten wir noch dem Sauerstoff zuordnen[3]), ein kleiner Teil wurde auch von unserer Analyse erfaßt. Um ferner die atmosphärischen Linien des Sonnenspektrums sicher als solche zu identifizieren, haben wir noch die Banden zwischen λ 10000 und λ 7100 bei einer Schichtdicke von 1,5 m Wasserdampf von 100° im direkten Absorptionsversuch photographiert. Das Resultat ist kurz folgendes: Sämtliche Linien, die in der Preliminary Table mit einer Intensität größer als 0 angegeben sind, finden sich auf diesen Aufnahmen wieder (siehe Abbildung der Bande λ 8227). Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Äquivalentschichtdicke des Wasserdampfes in der Atmosphäre je nach Sonnenstand und Luftfeuchtigkeit von der Größenordnung 10 bis 30 m ist. Genaue Angaben lassen sich schwer machen, doch dürfte das Verhältnis der Äquivalentschichtdicken unserer Sonnenaufnahme zu der des Absorptionsrohres etwa 25 : 1 betragen haben.

Die Banden λ 9460 und λ 9050 sind nachträglich noch ohne Kenntnis der Preliminary Table von Lueg und Hedfeld[4]) auf Absorptionsauf-

---

[1]) St. John, Moore, Adams u. Babcock, Carnegie Inst. of Washington 1928.

[2]) Die Messungen werden an anderer Stelle mitgeteilt. Die Aufnahmen wurden in Bonn gemacht.

[3]) R. Mecke u. W. Baumann, ZS. f. Phys. **73**, 139, 1931.

[4]) P. Lueg u. K. Hedfeld, ZS. f. Phys. **75**, 512, 1932.

nahmen vermessen worden. Die Übereinstimmung der Messungen mit denen der atmosphärischen Linien ist zwar sehr unbefriedigend, reicht aber zur Identifizierung aus. Eine weitere Identifizierung der atmosphärischen Linien wird auch durch ihre Einordnung in die analysierten Wasserdampfbanden gegeben. Auf diese Weise konnten eine Reihe von Sonnenlinien, die noch nicht als atmosphärische Linien gesichert waren, dem Wasserdampf zugeschrieben werden.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der Messungen in der Preliminary Table und der unserigen sei noch erwähnt, daß bei den Banden $\lambda$ 8227, $\lambda$ 7957 und $\lambda$ 7227 und ebenso bei den kurzwelligeren Banden, über die später noch berichtet werden wird, die Konstanz der Schwingungsdifferenzen im Durchschnitt bis auf etwa 0,01 bis 0,03 $cm^{-1}$ gewährleistet werden konnte, überlagerungsfreie Linien vorausgesetzt. Als Beispiel seien einige dieser konstanten Schwingungsdifferenzen gebracht:

| $\lambda$ | $2_{-2}-0$ | $2_{-1}-1_1$ | $2_0-1_0$ | $3_{-3}-1_{-1}$ | $\lambda$ | $2_{-2}-0$ | $2_{-1}-1_1$ | $2_0-1_0$ | $3_{-3}-1_{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9420 | (69,77) | 37,12<br>37,11 | 58,07<br>ü | 113,04 | 6994 | 70,08 | 37,13<br>37,09 | 58,04<br>58,08 | 112,93 |
| 9060 | 70,15 | 37,11<br>37,13 | 58,09<br>58,10 | 112,99 | 6524 | 70,00 | 37,21 ü<br>37,12 | 58,03<br>58,00 | 112,99 |
| 8227 | 70,11 | 37,11<br>37,12 | 58,04<br>58,00 | 112,97 | 5952 | 70,09 | 37,12<br>37,08 | 58,07<br>57,94 ü | 112,98 |
| 7957 | 70,08 | 37,13<br>37,12 | 58,04<br>58,05 | 112,98 | 5924 | 70,08 | 37,12<br>37,12 | 58,04<br>58,01 | 112,93 |
| 7227 | 70,08 | 37,11<br>37,15 | 58,03<br>58,13 | 112,98 | 5722 | 70,05 | 37,10<br>37,11 | 58,08<br>58,07 | 113,00 |

Bei der Bande $\lambda$ 9060 läßt die Genauigkeit aber bereits etwas nach und bei $\lambda$ 9420 überschreiten die Abweichungen schon häufig die 0,1 $cm^{-1}$ und steigen bis etwa 0,5 $cm^{-1}$ an, wodurch die Sicherheit der Einordnung bei einigen zweifelhaften Linien leidet. Es wird sich also empfehlen, die Bande $\lambda$ 9420 im Sonnenspektrum nochmals zu vermessen.

*b) Analyse.* Um die Lage der Banden festzulegen, haben wir das ganze Wellenlängenmaterial der Preliminary Table zunächst einmal statistisch ausgewertet, indem wir Häufigkeitskurven der Linien unter gleichzeitiger Berücksichtigung ihrer Intensität zeichneten. Fig. 1 bringt solche Kurven (Anzahl der Linien multipliziert mit ihrer geschätzten Intensität) für die Wellenlängenintervalle von 150, 100 und 50 Å. Auf diese Weise gelang es, die Linienhäufungen bei $\lambda\lambda$ 8200, 7000, 6500 und 5900, die bisher als Einzelbanden angesehen wurden, als Doppelbanden zu deuten; eine Deutung, die durch die Feinstrukturanalyse vollauf bestätigt wurde. Über die Theorie des unsymmetrischen Rotators und ihre zweckmäßigste An-

wendung bei der Ausführung einer Bandenanalyse ist bereits im Teil I der Arbeit ausführlich berichtet worden. Es sei hier nur nochmals erwähnt, daß zu jedem Wert $T$ des Totalimpulses $2J+1$ Energieniveaus gehören, daß aber ganz allgemein der bekannte Ansatz

$$R_k(J) = F'_n(J+1) - F''_k(J),\ Q_i(J) = F'_n(J) - F''_i(J),$$
$$P_k(J) = F'_n(J) - F''_k(J+1)$$

gilt. Daher ist es stets möglich, innerhalb einer Bande die sogenannten Interkombinationsbeziehungen

$$R_k(J) - Q_i(J+1) = Q_k(J) - P_i(J) = F''_i(J+1) - F''_k(J) \text{ usw.}$$

zu bilden, also Frequenzdifferenzen, die — von einigen Ausnahmen abgesehen (s. Tabelle 2) — in jeder Bande zweimal auftreten und die sich beim

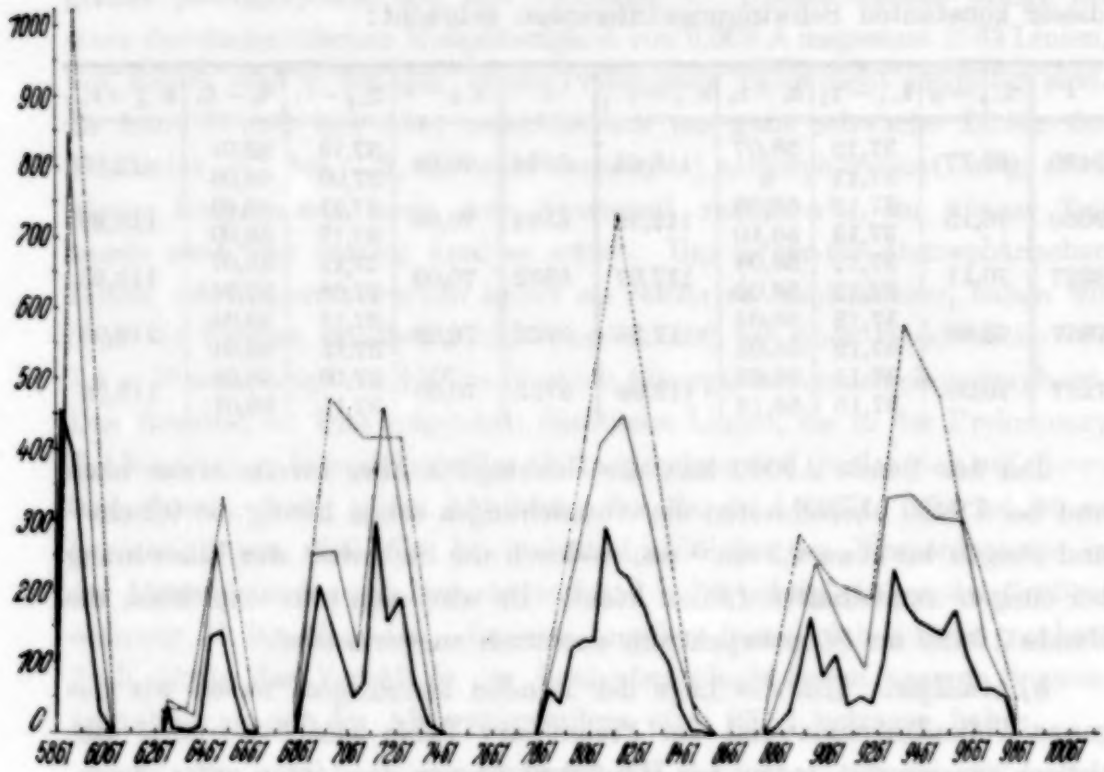



Fig. 1. Häufigkeitskurven der Wasserdampflinien im Sonnenspektrum, bezogen auf Intervalle von 150 Å (.....), 100 Å (———) und 50 Å (———).

Grundterm $F''(J)$ in allen untersuchten Banden wiederholen müssen. Diese Werte — Mittelwerte aus allen Banden — sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wegen der Termbezeichnung siehe Arbeit 2. Bei den geklammerten Werten handelt es sich um Kombinationen mit sehr schwachen Linien, die somit nicht bei allen Banden gefunden werden. Eine kleinere Unsicherheit

der im übrigen sehr genauen Werte besteht vielleicht nur bei den Kombinationen $4_1 - 3_3 - 2_{-1}$ und $4_2 - 3_2 - 2_0$, da es sich hier um Kombinationen schwacher, zum größten Teil auch überlagerter Linien handelt. Die abnehmende Intensität der Linien mit steigendem $J_k$-Index ist auch der Grund, weswegen sich bisher die beiden Terme $4_4$ und $4_3$ noch nicht mit Sicherheit haben nachweisen lassen, und auch dafür, daß bei den Niveaus $J > 4$ die Analyse immer schwieriger wird. Über die Berechnung der Rotationsterme aus diesen Kombinationsbeziehungen siehe ebenfalls Arbeit I. Wie dort bereits erwähnt wurde, handelt es sich bei sämtlichen untersuchten Banden um den gleichen Schwingungstypus einer unsymmetrischen $\sigma$-Schwingung, obwohl das Aussehen der Banden typische Strukturunterschiede anfänglich vermuten ließ. Es wird dies aber lediglich durch kleine Unterschiede der Rotationskonstanten $A$, $B$ und $C$ bedingt, die die relative Lage der Linien zueinander sehr stark beeinflussen. Am besten tritt die typische Gestalt einer solchen $\sigma$-Schwingung noch bei der starken Bande $\lambda$ 8227 zutage, die daher in Fig. 2 repro-

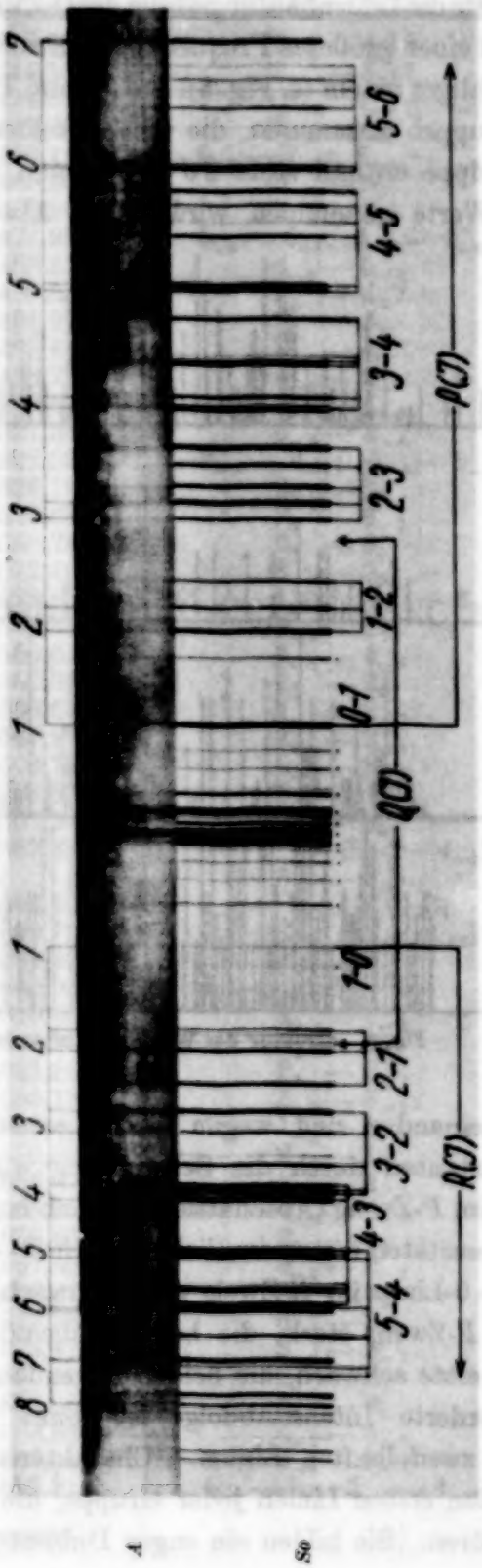



Fig. 2. Wasserdampfbande $\lambda$ 8227 (1, 2,1) in Absorption und im Sonnenspektrum.

duziert sei (Sonnenspektrum und $H_2O$-Absorptionsaufnahme). Man sieht in der Mitte die Linienhäufungsstelle des $Q$-Zweiges, der bei den anderen Banden sich auf einen größeren Frequenzbereich verteilt und daher die Struktur undurchsichtiger macht (s. Fig. 3). Im $R$- und $P$-Zweig treten die Linien zu typischen Gruppen zusammen, die den einzelnen $J$-Übergängen entsprechen. Jede Gruppe enthält stets $2J + 1$ Linien, wenn mit $J$ der kleinere der beiden $J$-Werte genommen wird. Die Abstände der einzelnen Liniengruppen

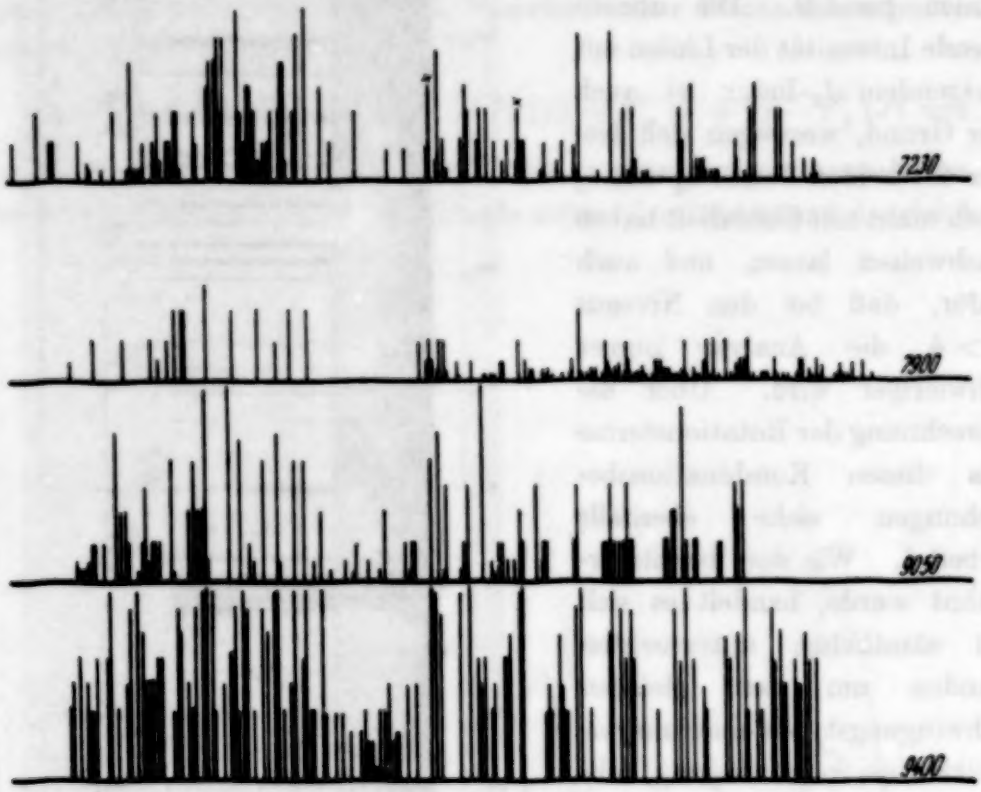



Fig. 3. Struktur der Wasserdampfbanden $\lambda$ 9420, $\lambda$ 9060, $\lambda$ 7957 und $\lambda$ 7227.

voneinander sind wegen der allgemeinen Verkleinerung der Rotationskonstanten durch die Schwingung wie üblich im $R$-Zweig stets kleiner als im $P$-Zweig (Abschattierung nach langen Wellen). Auch die wechselnden Intensitäten treten deutlich auf: Die 0 — 1 Linie ist stark, die entsprechende 1 — 0-Linie im $R$-Zweig aber schwach, die erste Linie der 1 — 2-Gruppe im $P$-Zweig stark, die beiden folgenden schwach, im $R$-Zweig hingegen die erste schwach, die beiden folgenden stark usw. Diese von der Theorie geforderte Intensitätsfolge ist somit ein sicheres Einordnungskriterium bei zweifelhaften Linien. Charakteristisch ist auch die Serienfolge der beiden ersten Linien jeder Gruppe, die den Termen $J_{-J}$ und $J_{-J+1}$ angehören. Sie bilden ein enges Dublett mit schnell abnehmendem Abstand

**Tabelle 1. Tabelle der eingeordneten Linien des Wasserdampfes.**

| $\lambda$ | $I$ | $\nu$ | $J_A - J_E$[1] |
|---|---|---|---|
| 9620,08 | 2 | 10392,08 | $(3_{-1} - 4_2)$? |
| 597,84 | 4 | 416,15 | $(2_0 - 3_3)$? |
| 590,28 | 4 | 424,37 | $7_{-7} - 8_{-8}$; $7_{-6} - 8_{-7}$ |
| 587,17 | 3 | 427,75 | $(3_{-3} - 4_0)$ |
| 566,66 | 5 | 450,11 | $6_{-6} - 7_{-7}$; $6_{-5} - 7_{-6}$ |
| 557,33 | 5 | 460,30 | $(3_{-2} - 3_3)$ |
| 550,05 | 2 | 468,28 | $(2_{-2} - 3_1)$ |
| 543,93 | 8 | 474,99 | $5_{-5} - 6_{-6}$; $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 536,12 | 5 | 483,57 | $4_{-2} - 5_{-3}$ |
| 529,51 | 2 | 490,84 | $3_3 - 4_2$? |
| 528,53 | 3 | 491,92 | $3_2 - 4_1$ |
| 525,16 | 4 | 495,64 | $3_1 - 4_0$ |
| 522,30 | 9 | 498,79 | $4_{-4} - 5_{-5}$ |
| 517,06 | 6 | 504,57 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| 501,71 | 4 | 521,54 | $3_{-3} - 4_{-4}$ |
| 500,76 | 6 | 522,59 | $3_{-2} - 4_{-3}$; $5_{-4} - 5_{-3}$ |
| 497,51 | 6 | 526,19 | $2_2 - 3_1$ |
| 494,49 | 7 | 529,63 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| 493,41 | 5 | 530,74 | $2_1 - 3_0$ |
| 487,49 | 1 | 537,40 | $(3_{-3} - 3_0)$ |
| 486,10 | 2 | 538,85 | $(5_{-4} - 4_1)$?; $(4_{-3} - 3_2)$ |
| 480,23 | 6 | 545,38 | $(2_{-2} - 2_1)$ |
| 476,07 | 2 | 550,01 | $4_{-2} - 4_{-2}$ |
| 469,50 | 3 | 557,32 | $1_1 - 2_0$ |
| 461,16 | 9 | 566,63 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| 459,96 | 8 | 567,97 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| 454,79 | 4 | 573,75 | $3_{-2} - 3_{-1}$ |
| 443,39 | 4 | 586,52 | $(5_{-5} - 4_0)$? |
| 442,48 | 1 | 587,54 | $4_{-1} - 4_0$ |
| 440,89 | 12 | 589,32 | $0 - 1_{-1}$; $(3_{-1} - 4_{-4})$? |
| | | | $3_2 - 3_3$ |
| 437,90 | 8 | 592,68 | $2_{-1} - 2_0$; $3_0 - 3_1$ |
| 430,68 | 6 | 600,79 | $2_1 - 2_2$; $(3_3 - 4_{-2})$? |
| 428,36 | 8 | 603,39 | $2_2 - 2_1$ |
| 426,85 | 9 | 605,09 | $1_0 - 1_1$; $3_1 - 3_0$ |
| 421,90 | 4 | 610,66 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| 417,72 | 5 | 615,37 | $1_1 - 1_0$ |
| 410,44 | 6 | 623,58 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| 400,18 | 2 | 635,18 | $3_{-1} - 3_{-2}$ |
| 399,06 | | 636,40 | $1_{-1} - 0$ |
| 386,84 | 9 | 650,29 | $2_{-1} - 1_0$ |
| 381,22 | 9 | 656,67 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| 379,74 | 4 | 658,35 | $4_{-2} - 4_{-3}$ |
| 377,74 | 9 | 660,63 | $2_0 - 1_1$ |
| 371,58 | 9 | 667,63 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| 369,60 | 7 | 669,89 | $3_0 - 2_1$ |
| 367,41 | 1 | 672,38 | $5_{-3} - 5_{-4}$ |
| 366,46 | 5 | 673,47 | $3_{-3} - 2_{-2}$ |
| 364,95 | 6 | 675,19 | $3_1 - 2_2$ |
| 358,93 | 6 | 682,06 | $3_{-1} - 2_0$ |
| 357,55 | 7 | 683,63 | $4_{-3} - 3_{-2}$ |
| 354,50 | 6 | 687,11 | $4_{-4} - 3_{-3}$ |
| 345,67 | 7 | 697,21 | $4_{-1} - 3_0$; $5_{-4} - 4_{-3}$ |

[1]) „Schwache Übergänge" geklammert.

| $\lambda$ | $I$ | $\nu$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 9344,05 | 10 | 10699,06 | $4_0 - 3_1$ |
| 334,64 | 5 | 709,85 | $6_{-5} - 5_{-4}$; $4_{-2} - 3_{-1}$ |
| 333,55 | 6 | 711,10 | $6_{-6} - 5_{-5}$ |
| 330,53 | 1 | 714,57 | $(2_2 - 1_{-1})$ |
| 324,24 | 3 | 721,80 | $7_{-7} - 6_{-6}$; $7_{-6} - 6_{-5}$ |
| 322,55 | 3 | 723,74 | $5_{-3} - 4_{-2}$? |
| 314,08 | 1 | 733,51 | $(3_2 - 3_{-2})$ |
| 307,30 | 1 | 741,31 | $(3_1 - 2_{-2})$ |
| 181,30 | 1 | 887,72 | $(2_{-2} - 3_1)$ |
| 175,31 | 2 | 895,83 | $5_{-5} - 6_{-6}$; $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 174,23 | 3 | 897,11 | $4_{-2} - 5_{-3}$ |
| 169,37 | 1 | 902,85 | $3_3 - 4_2$? |
| 168,01 | 1 | 904,51 | $3_2 - 4_1$? |
| 160,15 | 1 | 913,86 | $3_1 - 4_0$ |
| 155,68 | 6 | 919,19 | $4_{-4} - 5_{-5}$ |
| 153,24 | 2 | 922,10 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| 137,12 | 1 | 941,37 | $3_{-3} - 4_{-4}$ |
| 136,64 | 3 | 941,94 | $3_{-2} - 4_{-3}$ |
| 136,07 | 1 | 942,63 | $2_2 - 3_1$ |
| 132,53 | 1 | 946,87 | $2_1 - 3_0$ |
| 130,70 | 3 | 949,06 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| 118,98 | 3 | 963,14 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| 118,09 | 1 | 964,20 | $2_{-1} - 3_{-2}$ |
| 108,42 | 1 | 975,84 | $1_1 - 2_0$ |
| 100,61 | 1 | 985,26 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| 099,82 | 1 | 986,21 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| 093,85 | 1 | 993,43 | $3_{-2} - 3_{-1}$ |
| 086,93 | 4 | 11001,80 | $3_{-2} - 3_3$ |
| 081,34 | 3 | 008,57 | $0 - 1_{-1}$; $4_{-1} - 4_0$ |
| 079,88 | 1 | 010,34 | $3_0 - 3_1$ |
| 079,11 | — 1 | 011,28 | $2_{-1} - 2_0$ |
| 074,36 | 3 | 017,04 | $2_1 - 2_2$ |
| 072,01 | 5 | 019,89 | $2_2 - 2_1$ |
| 069,19 | 4 | 023,32 | $1_0 - 1_1$; $3_1 - 3_0$ |
| 062,76 | 1 | 031,14 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| 060,47 | 1 | 033,93 | $1_1 - 1_0$ |
| 053,02 | 2 | 043,01 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| 042,31 | — 1 | 056,09 | $3_{-1} - 3_{-2}$ |
| 031,45 | 2 | 069,38 | $2_{-1} - 1_0$ |
| 029,45 | 0 | 071,83 | $4_{-2} - 4_{-3}$ |
| 025,95 | 4 | 076,13 | $1_{-1} - 0$; $2_{-1} - 1_{-1}$ |
| 022,68 | 4 | 080,14 | $2_0 - 1_1$ |
| 016,76 | 5 | 087,42 | $3_{-2} - 2_{-1}$; $3_0 - 2_1$ |
| 011,93 | 4 | 093,36 | $3_{-3} - 2_{-2}$; $3_1 - 2_2$ |
| 007,60 | 1 | 098,69 | $5_{-3} - 5_{-4}$ |
| 003,80 | 5 | 103,36 | $3_{-1} - 2_0$; $4_{-3} - 3_{-2}$ |
| 000,22 | 10 | 107,79 | $4_{-4} - 3_{-3}$ |
| 8991,884 | 7 | 118,09 | $4_{-1} - 3_0$; $5_{-4} - 4_{-3}$ |
| 990,855 | 2 | 119,36 | $4_0 - 3_1$; $5_{-5} - 4_{-4}$? |
| 987,576 | 4 | 123,42 | $4_{-2} - 3_{-1}$ |
| 981,434 | — 1 | 131,02 | $(2_2 - 1_{-1})$ |
| 969,054 | — 1 | 145,79 | $(3_2 - 3_{-2})$? |
| 966,433 | 1 | 149,78 | $5_{-3} - 4_{-2}$? |
| 958,409 | 1 | 159,63 | $(3_1 - 2_{-2})$ |
| 930,273 | 0 | 194,80 | $(4_0 - 3_{-3})$ |

| $\lambda$ | $I$ | $\nu$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 8398,818 | — 2 | 11903,168 | $(3_{-2} - 4_1)$ |
| 376,612 | — 2 | 934,072 | $(3_{-1} - 4_2)$? |
| 372,172 | — 2 | 941,053 | $(2_{-1} - 3_2)$ |
| 360,374 | — 2 | 957,905 | $(2_0 - 3_3)$ |
| 357,042 | 1 | 962,673 | $7_{-7} - 8_{-8}$; $7_{-6} - 8_{-7}$ |
| 354,449 | — 2 | 966,389 | $(3_{-3} - 4_0)$ |
| 339,033 | 2 | 988,507 | $6_{-6} - 7_{-7}$; $6_{-5} - 7_{-6}$ |
| 330,493 | — 2 | 12000,797 | $(3_{-2} - 3_3)$ |
| 326,315 | 0 | 006,820 | $(2_{-2} - 3_1)$ |
| 321,580 | 4 | 013,653 | $5_{-5} - 6_{-6}$ |
| 321,243 | 2 | 014,138 | $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 318,139 | 2 | 018,619 | $4_{-2} - 5_{-3}$ |
| 308,206 | — 2 | 032,990 | $(3_{-1} - 3_2)$ |
| 307,597 | 0 | 033,870 | $(4_{-2} - 4_1)$ |
| 305,091 | 5 | 037,502 | $4_{-4} - 5_{-5}$ |
| 300,410 | 3 | 044,291 | $3_1 - 4_0$ |
| 295,298 | 0 | 051,713 | $3_3 - 4_2$ |
| 294,549 | 2 | 052,803 | $3_2 - 4_1$ |
| 294,159 | 4 | 053,368 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| 289,535 | 4 | 060,089 | $3_{-3} - 4_{-4}$ |
| 288,213 | — 1 | 062,014 | $5_{-4} - 5_{-3}$ |
| 287,940 | 8 | 062,409 | $3_{-2} - 4_{-2}$ |
| 282,027 | 7 | 071,025 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| 279,603 | 5 | 074,558 | $2_2 - 3_1$ |
| 278,708 | — 2 | 075,758 | $(3_{-3} - 3_0)$ |
| 277,694 | — 2 | 077,343 | $(5_{-4} - 4_1)$ |
| 276,69 | 4 | 078,81 | $4_{-3} - 3_2$ |
| 276,542 | 4 | 079,024 | $2_1 - 3_0$ |
| 274,352 | 8 | 082,221 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| 273,074 | 0 | 084,088 | $(2_{-2} - 2_1)$ |
| 272,042 | 4 | 085,596 | $2_{-1} - 3_{-2}$ |
| 269,170 | 0 | 089,793 | $4_{-3} - 4_{-2}$ |
| 263,445 | 3 | 098,166 | $1_1 - 2_0$ |
| 259,692 | 4 | 103,663 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| 256,517 | 8 | 108,318 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| 252,724 | 2 | 113,884 | $3_{-2} - 3_{-1}$ |
| 243,499 | 5 | 127,443 | $0 - 1_{-1}$ |
| 243,133 | 0 | 127,979 | $4_{-1} - 4_0$ |
| 240,774 | — 2 | 131,453 | $(4_{-2} - 3_3)$? |
| 239,923 | 3 | 132,708 | $2_{-1} - 2_0$ |
| 236,126 | 1 | 138,299 | $(3_1 - 4_{-4})$? |
| 233,907 | 5 | 141,565 | $3_0 - 3_1$ |
| 231,700 | 4 | 144,821 | $(5_{-5} - 4_0)$? |
| 231,291 | 6 | 145,427 | $1_0 - 1_1$ |
| 229,753 | 3 | 147,695 | $4_2 - 4_1$ |
| 228,760 | 4 | 149,161 | $2_1 - 2_2$ |
| 228,31 | 8 | 149,83 | $3_2 - 3_3$ |
| 227,989 | 6 | 150,299 | $3_3 - 3_2$ |
| 226,962 | 10 | 151,816 | $2_2 - 2_1$; $(5_{-3} - 4_2)$? |
| 223,986 | 5 | 156,215 | $1_1 - 1_0$ |
| 221,555 | 4 | 159,810 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| 220,381 | 2 | 161,548 | $(3_3 - 4_{-2})$ |
| 218,112 | 5 | 164,904 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| 212,130 | 4 | 173,767 | $1_{-1} - 0$ |
| 209,559 | 2 | 177,581 | $3_{-1} - 3_{-2}$ |

| $\lambda$ | $I$ | $\nu$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 8200,713 | 3 | 12190,712 | $2_{-1} - 1_0$ |
| 199,007 | 1 | 193,218 | $4_{-2} - 4_{-3}$ |
| 197,704 | 8 | 195,187 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| 193,113 | 7 | 202,023 | $2_0 - 1_1$ |
| 189,271 | 8 | 207,748 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| 187,859 | — 2 | 209,853 | $5_{-3} - 5_{-4}$ |
| 186,370 | 5 | 212,074 | $3_{-3} - 2_{-2}$ |
| 184,224 | — 2 | 215,275 | $(2_1 - 2_{-2})$ |
| 183,113 | 1 | 216,934 | $(3_0 - 3_{-3})$ |
| 181,843 | 6 | 218,833 | $3_0 - 2_1$ |
| 179,912 | — 2 | 221,709 | $(4_{-1} - 4_{-4})$ |
| 179,081 | 4 | 222,955 | $4_{-3} - 3_{-2}$ |
| 178,498 | 2 | 223,825 | $3_1 - 2_2$ |
| 177,931 | 4 | 224,670 | $3_{-1} - 2_0$ |
| 176,972 | 10 | 226,104 | $4_{-4} - 3_{-3}$ |
| 170,005 | 8 | 236,534 | $5_{-4} - 4_{-3}$ |
| 169,391 | 2 | 237,453 | $4_{-1} - 3_0$ |
| 168,821 | 4 | 238,306 | $5_{-5} - 4_{-4}$ |
| 165,332 | 1 | 243,537 | $4_1 - 3_2$ |
| 164,541 | 10 | 244,723 | $4_2 - 3_3$ |
| 162,363 | 8 | 247,991 | $4_0 - 3_1$ |
| 161,974 | 3 | 248,575 | $6_{-5} - 5_{-4}$ |
| 161,434 | 8 | 249,385 | $6_{-6} - 5_{-5}$ |
| 154,667 | 5 | 259,552 | $7_{-6} - 6_{-5}$ |
| 154,412 | 1 | 259,935 | $7_{-7} - 6_{-6}$ |
| 153,701 | 2 | 260,997 | $5_{-3} - 4_{-2}$ |
| 152,493 | 4 | 262,821 | $(2_2 - 1_{-1})$ |
| 148,397 | 3 | 268,981 | $8_{-8} - 7_{-7}$; $8_{-7} - 7_{-6}$ |
| 134,516 | — 2 | 289,920 | $(3_1 - 2_{-2})$ |
| 131,484 | 2 | 294,500 | $(3_3 - 3_{-2})$ |
| 126,852 | 1 | 301,512 | $(4_{-4} - 3_1)$ |
| 123,578 | — 1 | 306,569 | $(4_2 - 4_{-3})$ |
| 116,735 | — 2 | 316,840 | $(3_{-2} - 4_1)$? |
| 112,408 | 0 | 323,412 | $(4_0 - 3_{-3})$ |
| 100,430 | — 2 | 341,635 | $(3_3 - 2_0)$? |
| 089,721 | — 2 | 357,968 | $(4_2 - 3_{-1})$ |
| 070,343 | — 2 | 387,636 | $4_1 - 3_{-2}$ |
| 095,349 | — 2 | 349,379 | $(3_{-1} - 4_2)$ |
| 092,058 | — 2 | 354,40 | $(2_{-1} - 3_2)$ |
| 080,71 | — 1 | 371,75 | $(2_0 - 3_3)$ |
| 076,288 | 0 | 378,528 | $7_{-7} - 8_{-8}$; $7_{-6} - 8_{-7}$ |
| 074,750 | — 1 | 380,886 | $(3_{-3} - 4_0)$ |
| 059,534 | 0 | 404,258 | $6_{-6} - 7_{-7}$; $6_{-5} - 7_{-6}$ |
| 052,797 | — 2 | 414,634 | $(3_{-2} - 3_3)$ |
| 048,982 | — 2 | 420,523 | $(2_{-2} - 3_1)$ |
| 043,606 | — 1 | 428,819 | $5_{-5} - 6_{-6}$ |
| 043,163 | 0 | 429,505 | $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 039,590 | 1 | 435,027 | $4_{-2} - 5_{-3}$ |
| 029,459 | — 2 | 450,718 | $(4_{-2} - 4_1)$? |
| 028,545 | 1 | 452,137 | $4_{-4} - 5_{-5}$ |
| 026,107 | — 2 | 455,919 | $3_1 - 4_0$ |
| 025,868 | — 2 | 456,292 | $3_3 - 4_2$ |
| 025,199 | — 2 | 457,328 | $3_2 - 4_1$? |
| 020,711 | 0 | 464,301 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| 014,044 | 0 | 474,669 | $3_{-3} - 4_{-4}$ |

| $\lambda$ | $I$ | $\nu$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 8012,941 | 1 | 12476,383 | $3_{-2} - 4_{-3}$ |
| 012,280 | — 2 | 477,414 | $5_{-4} - 5_{-3}$; $(4_{-4} - 4_{-1})$ |
| 007,726 | 0 | 484,510 | $2_2 - 3_1$ |
| 007,471 | 1 | 484,907 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| 004,971 | — 1 | 488,807 | $2_1 - 3_0$ |
| 003,930 | — 2 | 490,432 | $(3_{-3} - 3_0)$ |
| 002,493 | — 2 | 492,675 | $(5_{-4} - 4_1)$ |
| 002,107 | — 2 | 493,179 | $(4_{-3} - 3_2)$ |
| 000,301 | 2 | 496,097 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| 7999,224 | — 2 | 497,781 | $(2_{-2} - 2_1)$ |
| 998,498 | 0 | 498,916 | $2_{-1} - 3_{-2}$ |
| 995,064 | — 1 | 504,283 | $4_{-3} - 4_{-2}$ |
| 990,723 | — 1 | 511,073 | $1_1 - 2_0$ |
| 986,260 | 0 | 518,067 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| 984,339 | 1 | 521,078 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| 980,011 | 0 | 527,869 | $3_{-2} - 3_{-1}$ |
| 971,519 | 0 | 541,217 | $0 - 1_{-1}$ |
| 968,468 | — 2 | 546,014 | $2_{-1} - 2_0$ |
| 967,698 | — 2 | 547,226 | $(4_{-2} - 3_3)$ |
| 967,370 | — 2 | 547,744 | $4_{-1} - 4_0$ |
| 966,047 | — 2 | 549,830 | $(3_1 - 4_{-4})$? |
| 964,356 | 1 | 552,494 | $3_0 - 3_1$ |
| 963,114 | 1 | 554,452 | $3_2 - 3_3$ |
| 962,829 | — 2 | 554,899 | $3_3 - 3_2$ |
| 960,729 | 1 | 558,212 | $1_0 - 1_1$ |
| 960,271 | 0 | 558,935 | $2_1 - 2_2$ |
| 959,793 | — 2 | 559,689 | $(5_{-5} - 4_0)$ |
| 958,490 | 1 | 561,746 | $2_2 - 2_1$ |
| 956,170 | — 2 | 565,409 | $3_1 - 3_0$; $(3_3 - 4_{-2})$? |
| 953,824 | — 2 | 569,116 | $1_1 - 1_0$ |
| 950,908 | — 2 | 573,727 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| 947,736 | — 2 | 578,747 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| 941,797 | — 2 | 588,147 | $1_{-1} - 0$ |
| 938,955 | — 2 | 592,653 | $3_{-1} - 3_{-2}$ |
| 931,775 | — 2 | 604,056 | $2_{-1} - 1_0$ |
| 928,617 | 2 | 609,076 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| 928,271 | — 2 | 609,626 | $4_{-2} - 4_{-3}$ |
| 924,347 | 2 | 615,871 | $2_0 - 1_1$ |
| 920,664 | 1 | 621,740 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| 919,02 | — 3 | 624,36 | $5_{-3} - 5_{-4}$ |
| 918,74 | — 3 | 624,80 | $(2_1 - 2_{-2})$? |
| 917,590 | — 2 | 626,634 | $3_{-3} - 2_{-2}$ |
| 916,804 | — 2 | 627,887 | $(3_0 - 3_{-3})$ |
| 915,636 | 2 | 629,751 | $3_0 - 2_1$ |
| 912,017 | — 2 | 635,531 | $3_1 - 2_2$ |
| 910,700 | — 2 | 637,633 | $4_{-3} - 3_{-2}$ |
| 909,393 | — 2 | 639,722 | $3_{-1} - 2_0$ |
| 908,751 | 2 | 640,747 | $4_{-4} - 3_{-3}$ |
| 908,438 | — 2 | 641,248 | $(4_{-1} - 4_{-4})$ |
| 901,788 | 3 | 651,888 | $5_{-4} - 4_{-3}$ |
| 900,809 | — 1 | 653,327 | $5_{-5} - 4_{-4}$ |
| 898,448 | — 2 | 657,239 | $4_{-1} - 3_0$ |
| 896,034 | 2 | 661,108 | $4_{-2} - 3_{-1}$ |
| 895,515 | 2 | 661,936 | $4_0 - 3_1$ |
| 893,942 | — 2 | 664,458 | $6_{-5} - 5_{-4}$ |

| $\lambda$ | $I$ | $\nu$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 7893,512 | 2 | 12665,150 | $6_{-6} - 5_{-5}$ |
| 888,907 | — 2 | 672,543 | $(2_2 - 1_{-1})$? |
| 887,117 | 1 | 675,421 | $5_{-3} - 4_{-2}$; $7_{-6} - 6_{-5}$ |
| 872,148 | — 2 | 699,525 | $(3_3 - 3_{-2})$ |
| 870,822 | — 2 | 701,667 | $(3_1 - 2_{-2})$ |
| 861,81 | — 3 | 716,22 | $(4_{-4} - 3_1)$ |
| 848,785 | — 2 | 737,328 | $(4_0 - 3_{-3})$ |
| 843,062 | — 2 | 746,620 | $(3_3 - 2_0)$ |
| 304,191 | 3 | 13687,006 | $5_{-5} - 6_{-6}$; $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 303,212 | 2 | 688,838 | $4_{-2} - 5_{-3}$ |
| 295,631 | — 1 | 703,063 | $3_3 - 4_2$? |
| 292,188 | 0 | 709,534 | $3_1 - 4_0$ |
| 290,426 | 3 | 712,843 | $4_{-4} - 5_{-5}$ |
| 287,394 | 2 | 718,549 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| 278,097 | 0 | 736,076 | $3_{-3} - 4_{-4}$ |
| 277,405 | 2 | 737,382 | $3_{-2} - 4_{-3}$ |
| 275,411 | 2 | 741,147 | $2_2 - 3_1$ |
| 272,987 | 5 | 745,728 | $2_0 - 3_{-1}$; $2_1 - 3_0$? |
| 269,766 | — 1 | 751,819 | $(3_{-3} - 3_0)$ |
| 265,607 | 5 | 759,692 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| 264,618 | 1 | 761,559 | $2_{-1} - 3_{-2}$ |
| 257,953 | 1 | 774,200 | $1_1 - 2_0$ |
| 253,236 | 1 | 783,158 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| 252,389 | 2 | 784,767 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| 250,230 | 1 | 788,872 | $3_{-2} - 3_{-1}$ |
| 243,729 | 2 | 801,244 | $3_2 - 3_3$ |
| 240,836 | 2 | 806,759 | $3_0 - 3_1$ |
| 240,645 | 3 | 807,123 | $0 - 1_{-1}$ |
| 239,859 | 1 | 808,622 | $2_{-1} - 2_0$ |
| 236,150 | 1 | 815,701 | $2_1 - 2_2$ |
| 234,750 | 2 | 818,375 | $2_2 - 2_1$ |
| 234,412 | 0 | 819,181 | $3_1 - 3_0$ |
| 232,915 | 3 | 821,882 | $1_0 - 1_1$ |
| 232,253 | 1 | 823,146 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| 227,507 | 2 | 832,226 | $1_1 - 1_0$ |
| 223,652 | 2 | 839,602 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| 216,541 | 2 | 853,242 | $1_{-1} - 0$ |
| 211,216 | 1 | 863,472 | $4_{-2} - 4_{-3}$ |
| 209,513 | 3 | 866,748 | $2_{-1} - 1_0$ |
| 206,433 | 6 | 872,671 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| 204,316 | 5 | 876,748 | $2_0 - 1_1$ |
| 201,205 | 4 | 882,744 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| 200,533 | 4 | 884,039 | $3_0 - 2_1$ |
| 198,446 | 2 | 888,065 | $3_{-3} - 2_{-2}$ |
| 197,874 | 1 | 889,169 | $3_1 - 2_2$ |
| 193,776 | 3 | 897,082 | $4_{-3} - 3_{-2}$ |
| 193,568 | 3 | 897,484 | $3_{-1} - 2_0$ |
| 191,500 | 6 | 901,481 | $4_{-4} - 3_{-3}$ |
| 187,394 | 5 | 909,419 | $5_{-4} - 4_{-3}$ |
| 187,016 | 2 | 910,152 | $4_{-1} - 3_0$ |
| 186,389 | 5 | 911,365 | $4_0 - 3_1$ |
| 186,140 | 4 | 911,847 | $5_{-5} - 4_{-4}$ |
| 184,536 | 4 | 914,951 | $4_{-2} - 3_{-1}$; $4_1 - 3_2$ |
| 177,375 | 2 | 928,837 | $5_{-3} - 4_{-2}$ |
| 177,125 | 0 | 929,323 | $(2_2 - 1_{-1})$ |

und wechselndem Intensitätsverhältnis $\sim 3:1$ bzw. $1:3$. Als einzige leicht auffindbare Serienfolge ließ sie sich bis $J = 8 - 10$ in allen Banden verfolgen. Im übrigen werden bei höheren $J$-Werten ($J > 3$) wegen der schnell abnehmenden Intensität der Linien mit wachsendem $J_k$-Index die Gruppen unvollständig, auf jeden Fall ließen sie sich vorläufig noch nicht alle mit Sicherheit nachweisen, so daß hier die Analyse später ergänzt werden kann. Neben diesen charakteristischen Liniengruppen sind noch andere, schwache Termkombinationen vorhanden (s. Tabelle 4), die keinen ausgeprägten Serienzusammenhang erkennen lassen. Ihr Auffinden ist aber zur Vervollständigung der Kombinationsbeziehungen und eindeutigen Berechnung der Rotationsterme wichtig.

Eine weitere Beschreibung der Banden dürfte sich erübrigen. Tabelle 1 bringt die Liste der eingeordneten Linien, insgesamt 356, die folgenden Tabellen die $P$-, $Q$- und $R$-Zweige und die schwachen Übergänge, schließlich Tabelle 5 die isolierten Terme, die nach dem in Arbeit I geschilderten Verfahren bestimmt worden sind. Aus ihnen sind dann die Molekülkonstanten berechnet worden.

Tabelle 2. Kombinationsbeziehungen.

| Termkombination $R - Q - P$ | $R - Q$ | $Q - P$ | $R - P$ | Sym. Klasse |
|---|---|---|---|---|
| $2_{-2}$ — 0 | | | 70,09 | ($ABC$) |
| $2_{-1}$ — $1_{+1}$ | 37,12 | | | ($AB$) |
| $2_0$ — $1_0$ | 58,06 | | | ($AC$) |
| $2_{+1}$ — $1_{-1}$ | (111,20) | | | ($BC$) |
| $2_{+2}$ — 0 | | | (136,24) | ($ABC$) |
| $3_{-3}$ — ($2_{+1}$) — $1_{-1}$ | (1,78) | (111,20) | 112,98 | ($BC$) |
| $3_{-2}$ — $2_0$ — $1_0$ | 47,08 | 58,06 | 105,14 | ($AC$) |
| $3_{-1}$ — $2_{-1}$ — $1_{+1}$ | 93,88 | 37,12 | 131,00 | ($AB$) |
| $3_0$ — $2_{+2}$ | 70,11 | | | ($ABC$) |
| $3_{+1}$ — $2_{+1}$ — ($1_{-1}$) | 77,26 | (111,20) | (188,46) | ($BC$) |
| ($3_{+2}$) — $2_0$ — $1_0$ | (191,65) | 58,06 | (249,71) | ($AC$) |
| ($3_{+3}$) — $2_{-1}$ — $1_{+1}$ | (207,50) | 37,12 | (244,62) | ($BC$) |
| $4_{-4}$ — ($3_0$) — $2_{-2}$ | (15,75) | (136,23) | 151,98 | ($ABC$) |
| $4_{-3}$ — $3_{-1}$ — $2_{-1}$ | 51,49 | 93,89 | 145,38 | ($AB$) |
| $4_{-2}$ — $3_{-2}$ — $2_0$ | 133,27 | 47,08 | 180,35 | ($AC$) |
| $4_{-1}$ — $3_{+1}$ — $2_{+1}$ | 88,20 | 77,26 | 165,46 | ($BC$) |
| $4_0$ — $3_0$ — $2_{+2}$ | 109,47 | 70,12 | 179,59 | ($ABC$) |
| $4_{+1}$ — $3_{+3}$ — ($2_{-1}$) | 97,10 | (207,50) | (304,60) | ($AB$) |
| $4_{+2}$ — $3_{+2}$ — ($2_0$) | 98,64 | (191,65) | (290,29) | ($AC$) |
| $5_{-5}$ — ($4_{-1}$) — $3_{-3}$ | (25,00) | (163,61) | 188,61 | ($BC$) |
| $5_{-4}$ — $4_{-2}$ — $3_{-2}$ | 51,06 | 133,27 | 184,33 | ($AC$) |
| $5_{-3}$ — $4_{-3}$ — $3_{-1}$ | 174,62 | 51,49 | 226,11 | ($AB$) |
| $6_{-6}$ — ($5_{-2}$) — $4_{-4}$ | | | 224,60 | ($ABC$) |
| $6_{-5}$ — $5_{-3}$ — $4_{-3}$ | 47,89 | 174,62 | 222,51 | ($AB$) |
| $7_{-7}$ — ($6_{-3}$) — $5_{-5}$ | | | 260,91 | ($BC$) |
| $7_{-6}$ — $6_{+4}$ — $5_{-4}$ | | | 260,11 | ($AC$) |
| $8_{-8}$ — ($7_{-4}$) — $6_{-6}$ | | | 297,32 | ($ABC$) |
| $8_{-7}$ — $7_{-5}$ — $6_{-5}$ | | | 296,89 | ($AB$) |

Tabelle 3.

| | $J_i - J_k$ | λ 9420 Å | λ 9060 Å | λ 8227 Å | λ 7957 Å | λ 7227 Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *R*-Zweig: | | | |
| 0 | $1_{-1} - 0$ | 10636,40 | 11055,41 (1) | 12173,77 (4) | 12588,15 (−2) | 13853,24 (2) |
| 1 | $2_{-2} - 1_{-1}$ | 10656,67 (9) | 11076,13 (4) | 12195,19 (8) | 12609,08 (2) | 13872,67 (6) |
| | $2_{-1} - 1_0$ | 10650,29 (9) | 11069,38 (2) | 12190,71 (3) | 12604,06 (−1) | 13866,75 (3) |
| | $2_0 - 1_1$ | 10660,63 (9) | 11080,14 (4) | 12202,02 (7) | 12615,87 (2) | 13876,75 (5) |
| 2 | $3_{-3} - 2_{-2}$ | 10673,47 (5) | 11093,36 (4) | 12212,07 (5) | 12626,63 (−2) | 13888,06 (2) |
| | $3_{-2} - 2_{-1}$ | 10667,63 (9) | 11087,42 (5) | 12207,75 (8) | 12621,74 (1) | 13882,74 (4) |
| | $3_{-1} - 2_0$ | 10682,06 (6) | 11103,36 (5) ü | 12224,67 (4) | 12639,72 (−1) | 13897,48 (3) |
| | $3_0 - 2_1$ | 10669,89 (7) | 11087,42 (5) | 12218,83 (6) | 12629,75 (2) | 13884,04 (4) |
| | $3_1 - 2_2$ | 10675,19 (6) | 11093,36 (4) ü | 12223,82 (2) | 12635,53 (−2) | 13889,17 (1) |
| 3 | $4_{-4} - 3_{-3}$ | 10687,11 (6) | 11107,79 (10) | 12226,10 (10) | 12640,75 (2) | 13901,48 (6) |
| | $4_{-3} - 3_{-2}$ | 10683,36 (7) ü | 11103,36 (5) ü | 12222,95 (4) | 12637,63 (−2) | 13897,08 (3) |
| | $4_{-2} - 3_{-1}$ | 10709,85 (6) | 11123,42 (4) | 12244,72 (10) | 12661,11 (2) | 13914,95 (4) |
| | $4_{-1} - 3_0$ | 10697,21 (7) | 11118,09 (7)? | 12237,45 (2) | 12657,24 (−2) | 13910,15 (2) |
| | $4_0 - 3_1$ | 10699,06 (10) | 11119,36 (2) | 12247,99 (8) | 12661,94 (2) | 13911,36 (5) |
| | $4_1 - 3_2$ | 10699,58 (ü)? | | 12243,54 (1) | | 13914,95 (4) ü |
| | $4_2 - 3_3$ | 10700,49 (7) | | 12244,73 (10) ü | | 13915,25 (3)? |
| 4 | $5_{-5} - 4_{-4}$ | 10699,58 (ü) | 11119,36 (2)? | 12238,31 (4) | 12653,33 (−1) | 13911,85 (4) |
| | $5_{-4} - 4_{-3}$ | 10697,21 (7) | 11118,09 (7) | 12236,53 (8) | 12651,89 (3) | 13909,42 (5) |
| | $5_{-3} - 4_{-2}$ | 10723,74 (3)? | 11149,78 (1) | 12261,00 (2) | 12675,42 (1) | 13928,84 (2) |
| 5 | $6_{-6} - 5_{-5}$ | 10711,10 (6) | | 12249,38 (8) | 12665,15 (2) | |
| | $6_{-5} - 5_{-4}$ | 10709,85 (5) | | 12248,57 (3) | 12664,46 (−2) | |
| 6 | $7_{-7} - 6_{-6}$ | 10721,80 (3)? | | 12259,93 (1) | 12675,91 (−1) | |
| | $7_{-6} - 6_{-5}$ | 10721,80 (3)? | | 12259,55 (5) | 12675,42 (1) | |
| 7 | $8_{-8} - 7_{-7}$ | | | 12268,98 (3) | 12685,73 (1)? | |
| | $8_{-7} - 7_{-6}$ | | | 12268,98 (3) | 12685,73 (1)? | |
| | | | *P*-Zweig: | | | |
| 0 | $0 - 1_{-1}$ | 10589,32 (12) | 11008,57 (3) | 12127,44 (5) ü | 12541,22 (0) | 13807,12 (3) |
| 1 | $1_{-1} - 2_{-2}$ | 10566,63 (9) | 10985,26 (1) | 12103,66 (4) | 12518,07 (0) | 13783,16 (1) |
| | $1_0 - 2_{-1}$ | 10567,97 (8) | 10986,21 (2) | 12108,32 (8) | 12521,08 (1) | 13784,77 (2) |
| | $1_1 - 2_0$ | 10557,32 (3) | 10975,84 (1) | 12098,17 (3) | 12511,07 (−1) | 13774,20 (1) |

| | $J_i - J_k$ | $\lambda$ 9420 Å | $\lambda$ 9060 Å | $\lambda$ 8227 Å | $\lambda$ 7957 Å | $\lambda$ 7227 Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | $2_{-2} - 3_{-3}$ | 10543,63 (10) | 10963,14 (3) | 12082,22 (8) | 12496,10 (2) | 13759,69 (5) |
| | $2_{-1} - 3_{-2}$ | 10545,08 (6) | 10964,20 (4) | 12085,60 (4) | 12498,92 (0) | 13761,56 (1) |
| | $2_0 - 3_{-1}$ | 10529,63 (7) | 10949,06 (3) | 12071,02 (8) | 12484,91 (1) | 13745,73 (5) |
| | $2_1 - 3_0$ | 10530,74 (5) | 10946,87 (1) | 12079,02 (4) | 12488,80 (−1) | 13745,73 (ü) |
| | $2_2 - 3_1$ | 10526,19 (6) | 10942,63 (1) | 12074,56 (5) | 12484,51 (0) | 13741,15 (2) |
| 3 | $3_{-3} - 4_{-4}$ | 10521,54 (4) | 10941,37 (1) | 12060,09 (4) | 12474,67 (0) | 13736,08 (0) |
| | $3_{-2} - 4_{-3}$ | 10522,59 (6) | 10941,94 (3) | 12062,41 (8) | 12476,38 (1) | 13737,38 (2) |
| | $3_{-1} - 4_{-2}$ | 10502,05 (4) | 10922,76 (2) | 12044,29 (3) ü | 12459,42 (−1) | 13717,14 (1) |
| | $3_0 - 4_{-1}$ | 10504,57 (6) | 10922,10 (2) | 12053,37 (4) | 12464,30 (0) | 13718,55 (2) |
| | $3_1 - 4_0$ | 10495,64 (4) | 10913,86 (1) | 12044,29 (3) ü | 12455,92 (−2) | 13709,53 (0) |
| | $3_2 - 4_1$ | 10491,92 (1)? | 10904,51 (1)? | 12052,80 (2) | 12457,33 (−2) | 13704,06 (−1)? |
| | $3_3 - 4_2$ | 10490,84 (1)? | 10902,85 (1)? | 12051,71 (0) | 12456,29 (−2) | 13703,06 (−1) |
| 4 | $4_{-4} - 5_{-5}$ | 10498,79 (9) | 10919,19 (6) | 12037,50 (5) | 12452,14 (1) | 13712,84 (3) |
| | $4_{-3} - 5_{-4}$ | 10498,79 (9) | 10919,19 (6) | 12038,65 (1) | 12453,31 (−1) | 13712,84 (3) |
| | $4_{-2} - 5_{-3}$ | 10483,57 (5) | 10897,11 (3) | 12018,62 (2) | 12435,03 (1) | 13688,84 (2) |
| 5 | $5_{-5} - 6_{-6}$ | 10474,99 (8) | 10895,83 (2) | 12013,65 (2) | 12428,82 (−1) | 13687,01 (3) |
| | $5_{-4} - 6_{-5}$ | 10474,99 (8) | 10895,83 (2) | 12014,14 (4) | 12429,50 (0) | 13687,01 (3) |
| 6 | $6_{-6} - 7_{-7}$ | 10450,11 (5) | | 11988,51 (2) | 12404,26 (0) | |
| | $6_{-5} - 7_{-6}$ | 10450,11 (5) | | 11988,51 (2) | 12404,26 (0) | |
| 7 | $7_{-7} - 8_{-8}$ | 10424,37 (4) | | 11962,67 (2) | 12378,53 (0) | |
| | $7_{-6} - 8_{-7}$ | 10424,37 (4) | | 11962,67 (2) | 12378,53 (0) | |
| | | | *Q*-Zweig: | | | |
| 1 | $1_0 - 1_1$ | 10605,09 (9) | 11023,32 (4) ü | 12145,43 (6) | 12558,21 (1) | 13821,88 (3) |
| | $1_1 - 1_0$ | 10615,37 (5) | 11033,93 (1) | 12156,21 (5) | 12569,11 (−2) | 13832,23 (2) |
| 2 | $2_{-1} - 2_0$ | 10592,68 (8) ü | 11011,28 (1) | 12132,71 (3) | 12546,01 (−2) | 13808,62 (1) |
| | $2_0 - 2_{-1}$ | 10623,52 (6) | 11043,01 (2) | 12164,90 (5) | 12578,75 (−2) | 13839,60 (2) |
| | $2_1 - 2_2$ | 10600,79 (6) | 11017,04 (3) | 12149,16 (4) | 12558,93 (0) | 13815,70 (1) |
| | $2_2 - 2_1$ | 10603,39 (8) | 11019,89 (5) | 12151,82 (9) | 12561,75 (1) | 13818,37 (2) |

| | $J_i - J_k$ | λ 9420 Å | λ 9060 Å | λ 8227 Å | λ 7957 Å | λ 7227 Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | $3_{-2} - 3_{-1}$ | 10573,75 (4) | 10993,43 (1) | 12113,88 (2) | 12527,87 (0) | 13788,87 (1) |
| | $3_{-1} - 3_{-2}$ | 10635,18 (2) | 11056,09 (−1) | 12177,58 (2) | 12592,65 (−2) | (13850,4) |
| | $3_0 - 3_1$ | 10592,68 (8) | 11010,34 (1) | 12141,56 (5) | 12552,49 (1) | 13806,76 (2) |
| | $3_1 - 3_0$ | 10605,09 (9) | 11023,32 ü? | 12153,70 (2) | 12565,41 (−2) | 13819,18 (0) |
| | $3_2 - 3_3$ | 10589,32 (ü) | 11001,80 (10) | 12149,83 (3) | 12554,45 (1) | 13801,24 (2) |
| | $3_3 - 3_2$ | | 11001,80 (10) | 12150,30 (6) | 12554,90 (−2) | 13801,72 (1) |
| 4 | $4_{-3} - 4_{-2}$ | 10550,01 (2) | (10970,0) | 12089,79 (0) | 12504,28 (−1) | (13763,8) |
| | $4_{-2} - 4_{-3}$ | 10658,35 (4) | 11071,83 (0) | 12193,22 (1) | 12609,63 (−2) | 13863,47 (1) |
| | $4_{-1} - 4_0$ | 10587,54 (1) | 11008,57 (3) | 12127,98 (0) | 12547,74 (−2) | (13800,0) |
| | $4_0 - 4_{-1}$ | 10610,66 (4) | 11031,14 (1) | 12159,81 (4) | 12573,73 (−2) | 13823,15 (1) |
| | $4_1 - 4_2$ | | | 12144,82 (3) | | |
| | $4_2 - 4_1$ | 10603,39 (8) ü | | 12147,69 (3) | | |
| 5 | $5_{-4} - 5_{-3}$ | 10522,59 (6) ü | (10943,0) | 12062,01 (−1) | 12477,41 (−2) | |
| | $5_{-3} - 5_{-4}$ | 10672,38 | 11098,69 (1) | 12209,85 (−2) | 12624,36 (−3) | |

Tabelle 4. Schwache Übergänge.

| | $J_i - J_k$ | λ 9420 Å | λ 9060 Å | λ 8227 Å | λ 7957 Å | λ 7227 Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *R*-Zweig: | | | |
| 1 | $2_2 - 1_{-1}$ | 10714,57 | 11131,03 | 12262,82 | 12672,54? | 13929,32 |
| 2 | $3_{-3} - 2_2$ | | | 12145,43 ü | 12560,25? | 13821,88 |
| | $3_1 - 2_{-2}$ | 10741,31 | 11159,63 | 12289,92 | 12701,67 | |
| | $3_2 - 2_{-1}$ | | | | 12761,83 | |
| | $3_3 - 2_0$ | | | 12341,64? | 12746,62 | |
| 3 | $4_{-4} - 3_1$ | | | 12301,51 | 12716,22 | |
| | $4_{-3} - 3_2$ | 10538,85 | | 12078,81 ü | 12493,18 | 13751,82? |
| | $4_{-2} - 3_3$ | | 11010,34? | 12131,45? | 12547,24 | 13801,73 |
| | $4_0 - 3_{-3}$ | 10774,18? | 11194,80 | 12323,41 | 12737,33 | 13986,76 |
| | $4_1 - 3_{-2}$ | | | 12387,64 | | |
| | $4_2 - 3_{-1}$ | 10813,78? | | 12357,97 | | 14028,92 |

| | $J_i - J_k$ | λ 9420 Å | λ 9060 Å | λ 8227 Å | λ 7957 Å | λ 7227 Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | $5_{-5} - 4_0$ | 10586,52? | | 12144,82 ü | 12559,69 | |
| | $5_{-4} - 4_1$ | 10538,85? | | 12077,34 | 12492,67 | |
| | $5_{-3} - 4_2$ | | | 12150,31 ü? | | |
| | | | *P*-Zweig: | | | |
| 1 | $1_{-1} - 2_2$ | | 10919,19 | 12037,50 | 12452,14? | 13717,14 |
| 2 | $2_{-2} - 3_1$ | 10468,28 | 10887,72 | 12006,82 | 12420,52 | |
| | $2_{-1} - 3_2$ | | | 11941,05 | 12354,40 | |
| | $2_0 - 3_3$ | 10416,15 | | 11957,90 | 12371,69 | |
| | $2_2 - 3_{-3}$ | | 11018,45? | 12149,83 ü | 12559,69? | |
| 3 | $3_{-3} - 4_0$ | 10427,75 | | 11966,39 | 12380,89 | |
| | $3_{-2} - 4_1$ | | | 11903,17 | 12316,84? | |
| | $3_{-1} - 4_2$ | 10392,08? | | 11934,72? | 12349,38 | |
| | $3_1 - 4_{-1}$ | 10589,32 | 11007,57 | 12138,30? | 12549,83 | |
| | $3_2 - 4_{-3}$ | 10650,29? | | 12212,07 ü | 12616,51 | |
| | $3_3 - 4_{-2}$ | 10600,79 | | 12161,55 ü | 12565,41? | |
| | | | *Q*-Zweig: | | | |
| 2 | $2_{-2} - 2_1$ | 10545,38 | | 12084,09 | 12497,78 | 13761,56 |
| | $2_1 - 2_{-2}$ | | | 12215,28 | 12624,8? | |
| 3 | $3_{-3} - 3_0$ | 10537,40 | | 12075,76 | 12490,43 | 13751,82 |
| | $3_{-2} - 3_1$ | 10460,30? | | 12000,80 | 12414,63 | |
| | $3_{-1} - 3_2$ | 10490,84? | | 12032,99 | | |
| | $3_0 - 3_{-3}$ | | 11085,75 | 12216,93 | 12627,89 | 13882,18 |
| | $3_2 - 3_{-1}$ | | | | 12667,74 | |
| | $3_3 - 3_{-2}$ | 10733,51 | 11145,79? | 12294,91 | 12699,5 | |
| 4 | $4_{-4} - 4_{-1}$ | 10523,87? | 10944,67? | 12062,41 ü | 12477,09 | |
| | $4_{-3} - 4_2$ | 10440,0 ? | 10860,0 ? | 11979,69 | 12394,53 | 13653,5 |
| | $4_{-2} - 4_1$ | | | 12033,87 | 12450,72? | |
| | $4_{-1} - 4_{-4}$ | | 10102,3 | 12221,71 | 12641,25 | |
| | $4_1 - 4_{-2}$ | | | 12254,53? | | |
| | $4_2 - 4_{-3}$ | | | 12305,87 | | |

*c) Molekülkonstanten.* Zunächst sei kurz die Frage der Schwingungsdeutung, d. h. die Zuordnung der Banden zu Quantenzahlen $v_\sigma$, $v_\pi$, $v_\delta$ der drei Normalschwingungen, erörtert. Wie schon erwähnt, handelt es sich um Doppelbanden, bei denen stets die langwelligere Bande die intensivere ist. Bei $\lambda$ 9420, $\lambda$ 9060 und $\lambda$ 7227 sind es Kombinationen der beiden Valenzschwingungen, bei $\lambda$ 8227 und $\lambda$ 7957 tritt dann noch die Deformationsschwingung hinzu. Dies ergibt sich ohne weiteres aus der Abstandsfolge:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $\lambda$ 6,27 $\mu$ | $\Delta\nu = 1595{,}4$ | 3 | ($\lambda$ 8227 — $\lambda$ 9420) | $\Delta\nu = \mathbf{1538{,}00}$ |
| 1 | ($\lambda$ 1,87 — $\lambda$ 2,66) | $\Delta\nu = 1576{,}0$ | | ($\lambda$ 7957 — $\lambda$ 9060) | $\Delta\nu = \mathbf{1532{,}68}$ |
| 2 | ($\lambda$ 1,13 — $\lambda$ 1,38) | $\Delta\nu = 1554$ | 4 | ($\lambda$ 6524 — $\lambda$ 7227) | $\Delta\nu = 1517{,}00$ |
| | | | | ($\lambda$ 6324 — $\lambda$ 6994) | $\Delta\nu = 1513{,}70$ |

Ferner ist bei der Folge ($\lambda$ 9420, $\lambda$ 9060), ($\lambda$ 7227, $\lambda$ 6994), ($\lambda$ 5924, $\lambda$ 5722) die Quantensumme $n = v_\sigma + v_\pi$ der beiden Valenzschwingungen 3, 4 und 5.

Tabelle 5. Rotationsterme.

| $J$ | $J_k$ | Grundterm | $\lambda$ 9420 | $\lambda$ 9060 | $\lambda$ 8227 | $\lambda$ 7957 | $\lambda$ 7227 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 10613,12 | 11032,36 | 12151,22 | 12565,01 | 13830,92 |
| 1 | $1_{-1}$ | 23,78 | 10636,5 | 11055,39 | 12173,77 | 12588,16 | 13853,25 |
| | $1_0$ | 37,09 | 10647,38 | 11065,62 | 12187,75 | 12600,51 | 13864,20 |
| | $1_1$ | 42,31 | 10652,44 | 11070,97 | 12193,31 | 12606,21 | 13869,33 |
| 2 | $2_{-2}$ | 70,09 | 10680,43 | 11099,92? | 12218,99 | 12632,88 | 13896,46 |
| | $2_{-1}$ | 79,43 | 10687,33 | 11106,42 | 12227,82 | 12641,14 | 13903,80 |
| | $2_0$ | 95,15 | 10702,95 | 11122,45 | 12244,34 | 12658,20 | 13919,05 |
| | $2_1$ | 134,98 | 10737,05 | 11153,25 | 12285,38 | 12695,13 | 13951,93 |
| | $2_2$ | 136,24 | 10738,36 | 11154,84 | 12286,79 | 12696,74 | 13953,36 |
| 3 | $3_{-3}$ | 136,76 | 10743,60 | 11163,46 | 12282,17 | 12696,74 | 13958,17 |
| | $3_{-2}$ | 142,23 | 10747,07 | 11166,75 | 12287,20 | 12701,18 | 13962,18 |
| | $3_{-1}$ | 173,31 | 10777,43 | 11198,26 | 12319,80 | 12734,88 | 13992,61 |
| | $3_0$ | 206,35 | 10804,89 | 11222,51 | 12353,80 | 12764,73 | 14018,98 |
| | $3_1$ | 212,24 | 10811,45 | 11229,65 | 12360,07 | 12771,76 | 14025,58 |
| | $3_2$ | 286,80 | 10876,06 | 11288,60 | 12436,76 | 12841,33 | 14088,12 |
| | $3_3$ | 286,93 | 10876,14 | 11288,60 | 12437,11 | 12841,72 | 14088,50 |
| 4 | $4_{-4}$ | 222,07 | 10823,87 | 11244,55 | 12362,86 | 12777,51 | 14038,24 |
| | $4_{-3}$ | 224,81 | 10825,52 | 11245,6 | 12365,22 | 12779,80 | 14038,26 |
| | $4_{-2}$ | 275,50 | 10883,15 | 11296,70 | 12418,03 | 12834,43 | 14088,26 |
| | $4_{-1}$ | 300,44 | 10903,47 | 11324,44 | 12443,81 | 12863,58 | 14116,1 |
| | $4_0$ | 315,83 | 10911,18 | 11331,58 | 12460,23 | 12874,17 | 14123,58 |
| | $4_1$ | 384,03 | 10986,5 | | 12530,29 | | 14201,7 |
| | $4_2$ | 385,44 | 10987,4 | | 12531,68 | | 14202,2 |
| 5 | $5_{-5}$ | 325,37 | 10921,67 | 11341,5 | 12460,40 | 12875,42 | 14133,94 |
| | $5_{-4}$ | 326,56 | 10921,95 | 11342,8 | 12461,32 | 12876,70 | 14134,2 |
| | $5_{-3}$ | 399,42 | 10999,0 | 11425,24 | 12536,42 | 12950,89 | 14204,3 |
| 6 | $6_{-6}$ | 446,67 | 11036,5 | | 12574,8 | 12990,5 | |
| | $6_{-5}$ | 447,32 | 11036,4 | | 12575,1 | 12991,0 | |
| 7 | $7_{-7}$ | 586,3 | 11168,4 | | 12706,6 | 13122,5 | |
| | $7_{-6}$ | 586,6 | 11168,7 | | 12706,8 | 13122,7 | |
| 8 | $8_{-8}$ | 744,1 | | | 12855,4 | 13272,1 | |
| | $8_{-7}$ | 744,2 | | | | | |

Schließlich muß bei einer $\sigma$-Schwingung $v_\sigma$ *ungerade* sein. Es besteht also nur Zweifel, welche der beiden Banden den niedrigeren $v_\sigma$-Wert hat. In der ersten kurzen Mitteilung[1]) wurde der langwelligeren Komponente die Quantenzahl $v_\sigma = 3$ zugeschrieben, weil in diesem Falle die Intensitätsfolge $(\lambda\ 9420) > (9060) \sim (\lambda\ 8227) > (\lambda\ 7957)$ mit der Kombinationszahl aus ein, zwei und drei Grundschwingungen parallel läuft. Dies ist nun nicht zutreffend, denn die Untersuchung des ultraroten Spektrums zeigte eindeutig, daß nur die Bandenfolge $(\lambda\ 5924) - (\lambda\ 7227) - (\lambda\ 9420)$ über $(\lambda\ 1{,}38\ \mu)$ zur Grundschwingung $\nu\,(\sigma) = \lambda\,2{,}66\ \mu$ sich stetig fortsetzt. Die Folge der kurzwelligeren Banden $(\lambda\ 5722) - (\lambda\ 6994) - (\lambda\ 9060)$ hingegen findet bei $\lambda\ 9060 = 3\ \nu\,(\sigma)$ ihr Ende. *Die Banden mit dem kleineren $v_\sigma$-Wert sind also stets die intensiveren.* Dies scheint nun ein allgemeiner gültiges Gesetz zu sein, da es auch beim Acetylen zutrifft. Sollte es sich als solches bestätigen, so haben wir hier ein gutes Zuordnungskriterium der Banden. Übrigens lassen auch die Rotationskonstanten den Schwingungscharakter der Banden erkennen. Z. B. wird durch das Hinzukommen der Deformationsschwingung $A$ stets beträchtlich vergrößert, dies bewirkt vor allem eine Vergrößerung des Valenzwinkels, während dieser bei Oberschwingungen der $\pi$-Valenzschwingung $(v_\pi)$ konstant bleibt, bei der $\nu\,(\sigma)$-Schwingung jedoch verkleinert wird. Die Schwingungsdeutung dürfte also jetzt gesichert sein.

Tabelle 6.

| | Grundzustand | $\lambda$ 9420 | $\lambda$ 9060 | $\lambda$ 8227 | $\lambda$ 7957 | $\lambda$ 7227 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $v_0\ v_\pi\ v_\delta$ | 000 | 120 | 300 | 121 | 301 | 130 |
| $\nu_0$ | 0 | 10613,25 | 11032,33 | 12151,23 | 12565,01 | 13830,91 |
| $A$ | 27,81 | 25,25 | 24,45 | 27,84 | 26,75 | 24,70 |
| $B$ | 14,50 | 13,89 | 14,18 | 14,17 | 14,41 | 13,71 |
| $C$ | 9,28 | 8,75 | 8,87 | 8,66 | 8,74 | 8,61 |
| $I_A$ | $0{,}995 \cdot 10^{-40}$ | 1,095 | 1,131 | 0,994 | 1,034 | 1,120 |
| $I_B$ | 1,908 | 1,991 | 1,951 | 1,952 | 1,920 | 2,018 |
| $I_C$ | 2,980 | 3,161 | 3,118 | 3,194 | 3,165 | 3,213 |
| $\Delta$ | 0,077 | 0,075 | 0,032 | 0,248 | 0,212 | 0,075 |
| $\alpha$ | 105° 6′ | 103° 40′ | 102° 5′ | 105° 40′ | 104° 10′ | 103° 20′ |
| $r$ | 0,970 Å | 0,998 Å | 0,991 Å | 1,001 Å | 0,997 Å | 1,005 Å |

Tabelle 6 bringt dann noch zum Schluß die Moleküldaten, wie sie nach dem in Arbeit I beschriebenen Verfahren berechnet sind. Die Formeln für den starren Rotator stimmen noch leidlich, so daß die $A$-, $B$- und $C$-Werte

[1]) R. Mecke u. W. Baumann, Phys. ZS. **33**. 833, 1932.

auf 1 bis 2 Einheiten der zweiten Dezimale gesichert sind. Die Abweichung $\Delta = I_C - (I_A + I_B)$ ist besonders bei den Banden $\lambda\,8227$ und $\lambda\,7957$ beträchtlich, weil diese vorwiegend durch die Deformationsschwingung bewirkt wird; ein weiteres Kennzeichen für ihr Auftreten in der Schwingungskombination.

Der Valenzwinkel wurde wie bisher aus der Beziehung $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{A}{2B}}$ berechnet. Wegen der Wechselwirkung der Rotation mit der Schwingung kann es sich hierbei aber nur um Mittelwerte handeln, doch sind sie miteinander vergleichbar und bilden ein Maß für die Deformation des Moleküls. Der Kernabstand wurde aus $I_C = 2\,Hr^2\,(1 - {}^1/_9 \cos^2 \alpha/2)$ berechnet. Für ihn gilt das gleiche wie beim Valenzwinkel.

*Heidelberg*, Physikalisch-chemisches Institut. Januar 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität.)

# Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. III.

Von **Kurt Freudenberg** in Karlsruhe und **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Januar 1933.)

In Fortsetzung der Analyse des Wasserdampfspektrums werden hier die sechs Banden $\lambda\lambda$ 6994, 6524, 6324, 5952, 5924, 5722 des Sonnenspektrums untersucht. Alle 17 bisher untersuchten Banden lassen sich als Kombination der drei Grundfrequenzen $\omega_\sigma = 3795 - 39\,(v_\sigma + v_\pi)$, $\omega_\pi = 3670 - 70\,(v_\sigma + v_\pi)$, $\omega_\delta = 1615 - 20\,(v_\sigma + v_\pi + v_\delta)$ darstellen. Die Formeln für die drei Trägheitsmomente lauten: $I_A = 0{,}996 + 0{,}045\,v_\sigma + 0{,}026\,v_\pi - 0{,}098\,v_\delta$, $I_B = 1{,}908 + 0{,}014\,v_\sigma + 0{,}033\,v_\pi - 0{,}034\,v_\delta$, $I_C = 2{,}981 + 0{,}047\,v_\sigma + 0{,}062\,v_\pi + 0{,}062\,v_\delta$.

Dieser Teil der Arbeit bringt die Einordnung der letzten sechs Schwingungsbanden des Wassers, von denen umfangreichere Messungen vorlagen. Es sind dies die Banden $\lambda\lambda$ 6994, 6524, 6324, 5952, 5924 und 5722. Sämtliche Banden liegen also bereits weit im sichtbaren Spektralbereich, die letzte im Gelbgrünen. Eigene Aufnahmen und Messungen standen uns hier allerdings nicht mehr zur Verfügung, so daß wir auf das Wellenlängenmaterial der Revision of the Preliminary table[1]) des Sonnenspektrums angewiesen waren, das an Meßgenauigkeit aber in keiner Weise zu wünschen übrig ließ. Daher ist die Übereinstimmungsgenauigkeit der Frequenzdifferenzen und damit die Sicherheit der Analyse etwa die gleiche wie bei den drei vorhergehenden Banden $\lambda$ 8227, $\lambda$ 7957 und $\lambda$ 7227, d. h. bei überlagerungsfreien Linien stimmen die Kombinationsbeziehungen auf etwa 0,01 bis 0,03 $cm^{-1}$. Von den 825 Linien, die in der erwähnten Wellenlängentabelle als atmosphärische Linien (nach Abzug der bekannten $O_2$-Linien) angeführt sind, konnten nun 359 Linien eingeordnet werden, also wieder rund ein Drittel der vorhandenen Linien. Zu ihnen gehören praktisch alle intensiveren Linien, der Rest dürfte höheren, noch nicht von der Analyse erfaßten Rotationsniveaus angehören, zum Teil wohl auch Bruchstücken neuer, aber sicherlich ganz schwacher Banden.

Die Methode der Analyse war die nämliche wie in der vorhergehenden Arbeit und braucht daher nicht noch einmal erwähnt zu werden. Wesentliche Schwierigkeiten traten nicht mehr auf, da der Schlüssel zur Analyse

[1]) St. John, Moore, Adams u. Babcock, Carnegie Inst. of Washington 1928.

— d. h. die Kombinationsbeziehungen des Grundterms, der ja allen Banden gemeinsam ist — bereits gefunden war. Es galt nur, diese Frequenzdifferenzen[1]) in den vorliegenden Banden wieder aufzufinden und bei der großen Meßgenauigkeit von einigen 0,01 $cm^{-1}$ konnten Zufälligkeiten auf ein Minimum eingeschränkt werden. Zudem war auch das Schwingungsgesetz genähert bekannt. Sämtliche Banden gehören wieder dem Typus der unsymmetrischen $\sigma$-Schwingung an. Anzeichen für das Auftreten von symmetrischen $\pi$-Schwingungen konnten auch hier nicht festgestellt werden. Tabelle 1 bringt die eingeordneten Linien, die folgenden Tabellen die $P$-, $Q$- und $R$-Zweige der sechs Banden. Die Beschreibung der Banden kann unter Hinweis auf die vorangegangene Arbeit ganz kurz gefaßt werden.

*a) Banden* $\lambda$ 6994 *und* $\lambda$ 6524. Diese beiden Banden sind die auf $\lambda$ 9060 und $\lambda$ 8227 folgenden Glieder der Serienfolge $v_\pi$, nämlich $v_\sigma$, $v_\pi$, $v_\delta = 3, 1, 0$ und 1, 3, 1. Ihre Struktur ist daher derjenigen von $\lambda$ 9060 und $\lambda$ 8227 sehr ähnlich, und da es sich bei diesen beiden Banden um recht intensive Linien handelt, kann ihre Einordnung ziemlich vollständig gebracht werden. Auch die Formeln für den starren Kreisel stimmen noch leidlich, obwohl schon deutliche Kennzeichen einer Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung bestehen.

*b) Bande* $\lambda$ 6324. Von dieser sehr schwachen Bande sind in den tables nur etwa 30 Linien als atmosphärische Linien angegeben, infolgedessen muß hier die Einordnung sehr große Lücken aufweisen (vielleicht stört auch die $O_2$-Bande $\lambda$ 6276). Immerhin liegt die Nullstelle der Bande bei 15832,47 eindeutig fest, nur zur vollständigen Berechnung der Molekülkonstanten reicht die Analyse noch nicht ganz aus. Die Bande entspricht mit den Quantenzahlen $v_\sigma$, $v_\pi$, $v_\delta = 3, 1, 1$ der Bande $\lambda$ 7957 (3, 0, 1), die ebenfalls sehr schwach ist.

*c) Banden* $\lambda$ 5952 *und* $\lambda$ 5924. Diese beiden Banden bilden gemeinsam das sogenannte Regenband des Sonnenspektrums, welches bei großem Feuchtigkeitsgehalt der Luft als charakteristische Linienanhäufung im Sonnenspektrum auftritt und daher auch meteorologisches Interesse hat. Noch interessanter ist aber diese Linienanhäufung, die bei der statistischen Häufigkeitskurve der Fig. 1 in Arbeit II ganz markant hervortritt, vom bandenspektroskopischen Standpunkt aus. Denn bei der Bande $\lambda$ 5952 handelt es sich — wie aus den Molekülkonstanten ganz eindeutig hervorgeht — um die Bande $v_\sigma$, $v_\pi$, $v_\delta = 1, 3, 2$, also um eine Oberschwingung $2\,\delta$ der Deformationsschwingung $\delta_{(\pi)}$, die bisher nur bei 6,26 $\mu$ als 0, 0, 2-

[1]) Siehe Arbeit II, ZS. f. Phys. **81**, 445, 1933, Tabelle 2.

Bande, aber nie in Kombination mit den beiden Valenzschwingungen beobachtet worden war. Ihre Intensität war daher auch hier als sehr gering zu erwarten, was nun keineswegs zutrifft. Wir haben es also ganz offensichtlich mit dem Fall einer Intensitätssteigerung durch Resonanz[1]) mit der Bande $\lambda$ 5924 (1, 4, 0) zu tun, mit der sie fast zusammenfällt ($\nu_0 = 16821{,}62$ und 16898,84). Ein ähnlicher Fall liegt ja auch bei der Kohlensäure bei $2\delta$ und $\nu_{(\sigma)}$ vor. Hier dürfte sich nun diese interessante Koppelungserscheinung in allen Einzelheiten verfolgen lassen, denn die Koppelungsglieder können aus den Molekülkonstanten der Analyse entnommen werden. Da es sich bei diesen beiden Banden um die gleiche Schwingungssymmetrie ($\sigma$-Schwingung) handelt, so können sich auch Störungen in den Rotationstermen zeigen. Dies ist tatsächlich der Fall, doch muß eine genaue Untersuchung auf später verschoben werden. Auf jeden Fall stimmen bei einzelnen Niveaus die Formeln des unsymmetrischen Kreisels nicht mehr, aber auch die Molekülkonstanten scheinen Abweichungen zu zeigen, so ist z. B. bei $\lambda$ 5924 (1, 4, 0) $C = 8{,}50$ ganz offensichtlich zu groß. Die Banden ließen sich ziemlich vollständig einordnen.

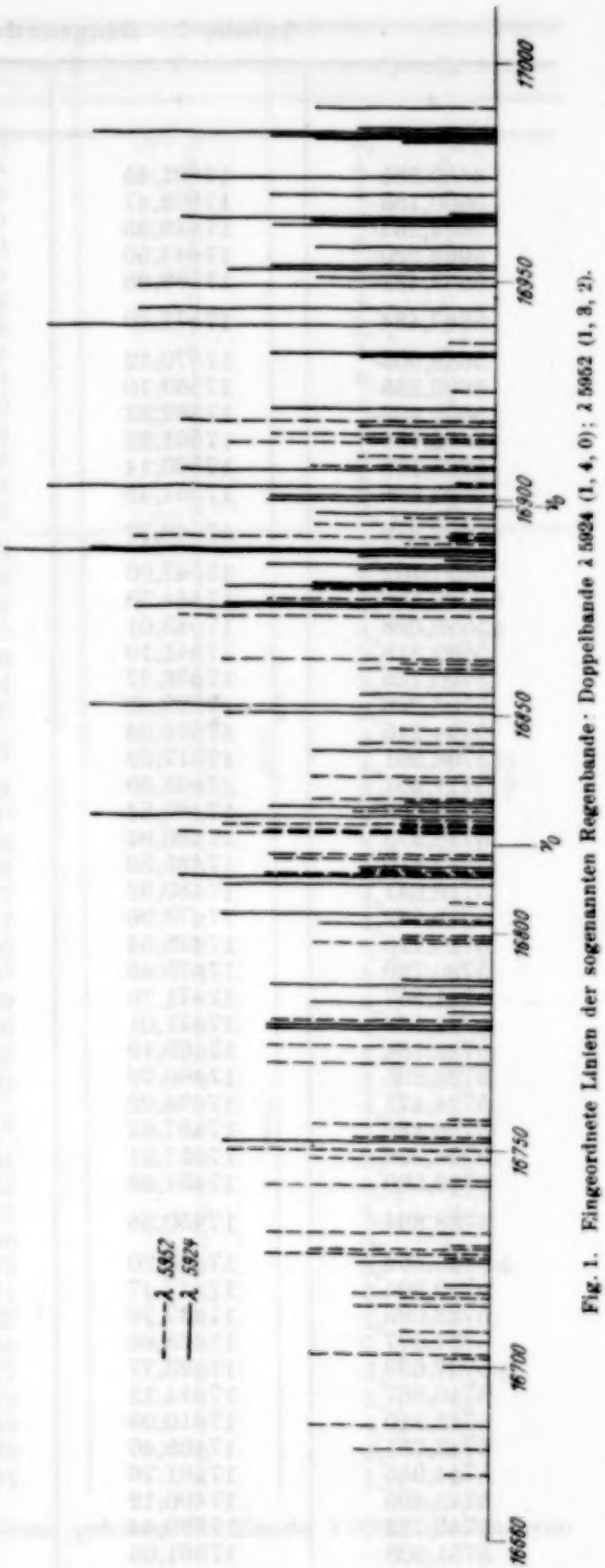



Fig. 1. Eingeordnete Linien der sogenannten Regenbande: Doppelbande $\lambda$ 5924 (1, 4, 0); $\lambda$ 5952 (1, 3, 2).

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **71**, 250, 1931.

Tabelle 1. Eingeordnete Linien.

| $\lambda$ | $\nu$ | $I$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 5650,885 | 17691,45 | — 3 | $4_1 - 3_{-2}$ ? |
| 5660,153 | 17662,47 | — 3 | $4_2 - 3_{-1}$ |
| 5664,364 | 17649,35 | — 3 | $3_3 - 2_0$ ? |
| 5665,920 | 17644,50 | — 2 | $4_0 - 3_{-3}$ |
| 5683,482 | 17589,98 | — 2 | $2_2 - 1_{-1}$ |
| 5687,484 | 17577,60 | 0 | $6_{-6} - 5_{-5}$<br>$4_{-2} - 3_{-1}$ |
| 5689,905 | 17570,12 | — 2 | $5_{-4} - 4_{-3}$ |
| 5690,235 | 17569,10 | — 2 | $4_0 - 3_1$ |
| 5692,429 | 17562,33 | 1 | $4_{-4} - 3_{-3}$ |
| 5692,758 | 17561,32 | — 2 | $3_{-1} - 2_0$ |
| 5693,138 | 17560,14 | — 3 | $4_{-1} - 3_0$ |
| 5695,948 | 17551,48 | — 1 | $3_{-3} - 2_{-2}$ |
| 5696,828 | 17548,77 | — 1 | $4_2 - 3_3$<br>$3_1 - 2_2$ |
| 5697,402 | 17547,00 | — 3 | $4_1 - 3_2$ |
| 5698,188 | 17544,58 | 0 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| 5698,698 | 17543,01 | — 2 | $3_0 - 2_1$ |
| 5699,318 | 17541,10 | 0 | $2_0 - 1_1$ |
| 5700,726 | 17536,77 | 0 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| 5703,226 | 17529,08 | — 2 | $2_{-1} - 1_0$ |
| 5704,210 | 17526,03 | — 2 | $4_{-2} - 4_{-3}$ |
| 5706,991 | 17517,52 | 0 | $1_{-1} - 0$ |
| 5711,401 | 17503,99 | — 2 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| 5714,063 | 17495,84 | — 2 | $1_1 - 1_0$ |
| 5716,973 | 17486,94 | — 2 | $4_{-1} - 3_1$ |
| 5717,510 | 17485,30 | — 1 | $1_0 - 1_1$ |
| 5718,941 | 17480,92 | — 1 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| 5719,582 | 17478,96 | 1 | $2_2 - 2_1$ |
| 5719,718 | 17478,54 | — 2 | $3_1 - 3_0$ |
| 5720,720 | 17475,48 | — 2 | $2_1 - 2_2$ |
| 5721,957 | 17471,70 | 0 | $0 - 1_{-1}$ |
| 5722,184 | 17471,01 | — 2 | $2_{-1} - 2_0$ |
| 5722,784 | 17469,19 | — 3 | $3_3 - 4_{-2}$ |
| 5723,895 | 17465,79 | 0 | $3_0 - 3_1$ |
| 5724,471 | 17464,02 | — 1 | $4_{-2} - 3_3$ |
| 5726,489 | 17457,87 | — 3 | $3_3 - 3_2$ |
| 5726,706 | 17457,21 | — 2 | $3_2 - 3_3$ |
| 5728,530 | 17451,66 | — 1 | $4_2 - 4_1$ |
| 5728,884 | 17450,58 | — 1 | $3_{-2} - 3_{-1}$<br>$4_{-1} - 4_0$ |
| 5729,664 | 17448,20 | 0 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| 5729,904 | 17447,47 | — 3 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| 5733,095 | 17437,76 | — 1 | $1_1 - 2_0$ |
| 5737,077 | 17425,66 | 0 | $4_{-3} - 4_{-2}$ |
| 5737,699 | 17423,77 | 1 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| 5740,887 | 17414,13 | — 2 | $4_{-3} - 3_2$ |
| 5742,210 | 17410,08 | 0 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| 5743,751 | 17405,40 | — 2 | $2_1 - 3_0$ |
| 5744,955 | 17401,76 | — 1 | $2_2 - 3_1$ |
| 5745,496 | 17400,12 | — 2 | $3_{-3} - 4_{-4}$ ü |
| 5745,722 | 17399,44 | — 1 | $3_{-2} - 4_{-3}$ ü |
| 5751,808 | 17381,03 | — 2 | $3_{-1} - 4_{-2}$ |

| $\lambda$ | $\nu$ | $I$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 5752,895 | 17377,74 | — 2 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| 5753,980 | 17374,44 | — 2 | $4_{-3} - 5_{-4}$ |
| 5754,240 | 17373,78 | 0 | $4_{-4} - 5_{-5}$ |
| 5755,760 | 17369,09 | — 2 | $3_1 - 4_0$ |
| 5758,768 | 17360,00 | — 2 | $3_2 - 4_1$ |
| 5759,128 | 17359,25 | — 2 | $3_3 - 4_2$ |
| 5761,589 | 17351,52 | 0 | $4_{-2} - 5_{-3}$ |
| 5762,629 | 17348,39 | — 1 | $2_{-2} - 3_1$ |
| 5762,847 | 17347,73 | 0 | $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 5773,152 | 17316,77 | — 1 | $6_{-6} - 7_{-7}$ |
| 5773,507 | 17315,70 | — 2 | $4_{-3} - 4_2$ |
| 5779,966 | 17296,35 | — 3 | $2_0 - 3_3$ |
| 5783,253 | 17286,53 | — 2 | $7_{-7} - 8_{-8}$ ? |
| 5788,400 | 17271,15 | — 1 | $3_{-1} - 4_2$ ? |
| 5798,943 | 17239,75 | — 3 | $3_{-2} - 4_1$ ? |
| 5847,266 | 17097.29 | — 3 | $4_2 - 3_{-1}$ |
| 5855,894 | 17072,09 | — 3 | $3_3 - 2_0$ |
| 5858,284 | 17065,13 | — 1 | $4_0 - 3_{-3}$ ? |
| 5864,816 | 17046,15 | — 2 | $4_2 - 4_{-3}$ ? |
| 5872,035 | 17025,16 | — 2 | $3_3 - 3_{-2}$ |
| 5872,215 | 17024,64 | — 2 | $3_1 - 2_{-2}$ |
| 5880,935 | 16999,40 | 1 | $2_2 - 1_{-1}$ |
| 5882,813 | 16993,97 | 0 | $4_1 - 4_{-2}$<br>*$4_0 - 3_{-3}$* [1] |
| 5883,006 | 16993,41 | — 1 | $3_2 - 3_{-1}$ ? |
| 5884,198 | 16989,97 | 0 | $4_0 - 3_1$ |
| 5885,628 | 16985,84 | — 1 | $6_{-6} - 5_{-5}$ |
| 5885,981 | 16984,82 | 5 | $4_{-2} - 3_{-1}$ |
| 5886,348 | 16983,77 | 1 | $4_2 - 3_3$ |
| 5886,693 | 16982,77 | 0 | $4_1 - 3_2$ |
| 5888,708 | 16976,96 | 2 | $5_{-5} - 4_{-4}$ |
| 5889,643 | 16974,27 | 3 | $5_{-4} - 4_{-3}$ |
| 5891,186 | 16969,82 | 1 | $4_{-1} - 3_0$ |
| 5892,281 | 16966,66 | — 3 | $4_{-1} - 4_{-4}$ |
| 5892,401 | 16966,32 | 3 | $4_{-4} - 3_{-3}$ |
| 5893,056 | 16964,43 | 0 | $3_{-1} - 2_0$ |
| 5893,513 | 16963,12 | 1 | $4_{-3} - 3_{-2}$<br>$3_1 - 2_{-2}$ |
| 5895,148 | 16958,41 | 0 | $3_1 - 2_2$ |
| 5896,498 | 16954,53 | 1 | $3_{-3} - 2_{-2}$ |
| 5896,645 | 16954,11 | — 3 | $4_{-1} - 4_{-4}$ |
| 5896,835 | 16953,56 | 2 | $3_0 - 2_1$ |
| 5897,465 | 16951,75 | 0 | $3_0 - 3_{-3}$ ü |
| 5898,173 | 16949,71 | 4 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| 5900,048 | 16944,33 | 4 | $2_0 - 1_1$ |
| 5901,472 | 16940,24 | 6 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| 5902,658 | 16936,77 | — 3 | $3_2 - 3_{-1}$ ü |
| 5903,536 | 16934,32 | 1 | $2_{-1} - 1_0$ |
| 5903,858 | 16933,39 | — 1 | $4_{-2} - 4_{-3}$ |
| 5906,652 | 16925,38 | — 3 | *$4_1 - 4_{-2}$* |
| 5908,213 | 16920,91 | 1 | $1_{-1} - 0$ |

[1]) Die Kursiv gedruckten Linien gehören der Bande $\lambda$ 5952, die anderen der Bande $\lambda$ 5924 an.

| $\lambda$ | $\nu$ | $I$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 5909,001 | 16918,66 | 3 | $4_0 - 3_1$ |
| 5909,456 | 16917,35 | — 1 | $3_{-1} - 3_{-2}$ |
| 5910,186 | 16915,26 | 1 | $4_2 - 3_3$ |
| 5910,643 | 16913,96 | — 1 | $4_1 - 3_2$ |
| 5910,775 | 16913,58 | 2 | $4_{-2} - 3_{-1}$ |
| 5912,706 | 16908,05 | 0 | $4_{-1} - 3_0$ |
| 5913,000 | 16907,21 | 3 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| 5913,906 | 16904,62 | — 3 | $3_3 - 3_{-2}$? |
| 5914,218 | 16903,73 | 6 | $5_{-4} - 4_{-3}$ |
| 5914,934 | 16901,69 | 1 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| 5915,438 | 16900,24 | 1 | $1_1 - 1_0$ |
| 5916,588 | 16896,96 | 0 | $3_1 - 2_2$ |
| 5917,393 | 16894,66 | 0 | $3_{-1} - 2_0$ |
| 5918,208 | 16892,33 | — 3 | $4_{-1} - 4_{-4}$ |
| 5918,423 | 16891,72 | 4 | $3_0 - 2_1$<br>$4_{-4} - 3_{-3}$ |
| 5918,768 | 16890,74 | — 3 | $4_{-4} - 3_1$ |
| 5918,963 | 16890,18 | — 2 | $4_{-3} - 3_{-2}$ |
| 5919,059 | 16889,91 | 5 | $1_0 - 1_1$ |
| 5919,647 | 16888,23 | 7 | $2_2 - 2_1$<br>$3_1 - 3_0$ |
| 5920,173 | 16886,73 | — 1 | $4_2 - 4_1$ |
| 5920,334 | 16886,27 | — 3 | $2_2 - 3_{-3}$? |
| 5920,564 | 16885,61 | 1 | $2_1 - 2_2$ |
| 5921,161 | 16883,91 | — 1 | $4_1 - 4_2$ |
| 5922,365 | 16880,48 | 0 | $3_3 - 3_2$ |
| 5922,522 | 16880,03 | 2 | $3_2 - 3_3$ |
| 5922,717 | 16879,48 | 0 | $3_{-3} - 2_{-2}$ |
| 5923,652 | 16876,81 | 1 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| 5923,827 | 16876,31 | 2 | $2_{-1} - 2_0$<br>$3_0 - 3_1$ |
| 5924,276 | 16875,23 | 4 | $0 - 1_{-1}$ |
| 5925,007 | 16872,95 | 2 | $2_0 - 1_1$ |
| 5925,586 | 16811,30 | — 3 | $4_{-2} - 3_3$ |
| 5928,296 | 16863,60 | 2 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| 5928,843 | 16862,04 | — 2 | $4_{-2} - 4_{-3}$ |
| 5929,137 | 16861,20 | — 1 | $2_{-1} - 1_0$ |
| 5929,417 | 16860,40 | — 2 | $4_{-1} - 4_0$ |
| 5931,017 | 16855,85 | — 1 | $3_{-2} - 3_{-1}$ |
| 5932,097 | 16852,79 | 5 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| 5932,788 | 16850,83 | 2 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| 5933,927 | 16847,59 | — 2 | $3_{-1} - 3_{-2}$ |
| 5935,187 | 16844,01 | — 1 | $1_{-1} - 0$ |
| 5935,825 | 16842,20 | 0 | $1_1 - 2_0$ |
| 5938,057 | 16835,87 | 0 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| 5938,287 | 16835,22 | — 2 | $3_3 - 4_{-2}$ |
| 5939,972 | 16830,45 | 0 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| 5940,187 | 16829,84 | — 2 | $4_{-3} - 4_{-2}$ |
| 5940,427 | 16829,15 | 1 | $2_{-1} - 3_{-2}$ |
| 5940,878 | 16827,88 | — 1 | $1_1 - 1_0$ |
| 5941,080 | 16827,31 | 5 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| 5941,257 | 16826,80 | — 2 | $3_1 - 3_0$ |
| 5941,632 | 16825,74 | 2 | $2_2 - 2_1$ |
| 5942,287 | 16823,89 | — 2 | $3_3 - 3_2$ |
| 5942,422 | 16823,51 | 1 | $2_1 - 2_2$ |

| $\lambda$ | $\nu$ | $I$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 5942,576 | 16823,07 | 3 | $3_2 - 3_3$ |
| 5944,317 | 16818,14 | 1 | $4_2 - 4_1$ |
| 5944,732 | 16816,97 | 1 | $1_0 - 1_1$ |
| 5945,250 | 16815,50 | — 1 | $2_1 - 3_0$ |
| 5945,317 | 16815,31 | — 1 | $4_1 - 4_2$ |
| 5945,652 | 16814,37 | 1 | $3_0 - 3_1$ |
| 5946,010 | 16813,35 | 3 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| 5946,849 | 16810,98 | 1 | $2_2 - 3_1$ |
| 5949,176 | 16804,40 | 2 | $3_{-2} - 4_{-3}$ |
| 5949,580 | 16803,27 | — 2 | $2_{-1} - 2_0$ |
| 5949,666 | 16803,02 | — 2 | |
| 5949,826 | 16802,57 | 0 | $3_{-3} - 4_{-4}$ |
| 5951,226 | 16798,62 | — 2 | $4_{-1} - 4_0$ |
| 5951,504 | 16797,83 | 0 | $0 - 1_{-1}$ |
| 5954,956 | 16788,09 | 1 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| 5956,150 | 16784,73 | — 3 | $1_{-1} - 2_2$ |
| 5956,358 | 16784,14 | 0 | $3_{-1} - 4_{-2}$ |
| 5956,709 | 16783,15 | Fe ü | $3_2 - 4_1$ |
| 5957,151 | 16781,90 | — 3 | $3_3 - 4_2$ |
| 5957,884 | 16779,85 | 1 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| 5958,246 | 16778,82 | 1 | $3_1 - 4_0$ |
| | | | $4_{-3} - 5_{-4}$ |
| 5958,626 | 16777,75 | 1 | $4_{-4} - 5_{-5}$ |
| 5959,985 | 16773,93 | 0 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| 5960,345 | 16772,91 | — 3 | $3_{-1} - 3_2$? |
| 5961,450 | 16769,81 | 0 | $1_1 - 2_0$ |
| 5966,008 | 16756,99 | — 3 | $4_{-3} - 4_{-2}$ |
| 5966,345 | 16756,05 | 0 | $2_{-1} - 3_{-2}$ |
| 5967,325 | 16753,30 | — 1 | $2_1 - 3_0$ |
| 5967,665 | 16752,34 | — 2 | $2_{-2} - 2_1$ |
| 5967,843 | 16751,84 | 2 | $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 5968,280 | 16750,62 | 2 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| 5969,045 | 16748,47 | 0 | $2_2 - 3_1$ |
| 5970,966 | 16743,08 | — 3 | $3_{-3} - 3_0$? |
| 5971,341 | 16742,03 | 1 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| 5975,114 | 16731,46 | 1 | $3_{-2} - 4_{-3}$ |
| 5976,288 | 16728,17 | — 3 | $4_{-4} - 4_{-1}$ |
| 5976,514 | 16727,54 | 0 | $3_{-3} - 4_{-4}$ |
| 5977,036 | 16726,08 | 1 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| | | | $3_2 - 4_1$ |
| 5977,297 | 16725,34 | — 3 | $3_3 - 4_2$ |
| 5977,439 | 16724,95 | — 1 | $6_{-6} - 7_{-7}$ |
| 5979,239 | 16719,91 | — 3 | $4_{-3} - 4_2$ |
| 5980,179 | 16717,29 | — 1 | $3_1 - 4_0$ |
| 5981,234 | 16714,34 | — 1 | $3_{-1} - 4_{-2}$ |
| 5983,979 | 16706,67 | — 2 | $4_{-3} - 5_{-4}$ |
| 5985,219 | 16703,21 | 0 | $4_{-4} - 5_{-5}$ |
| 5985,399 | 16702,71 | — 3 | $3_{-1} - 3_2$? |
| 5986,458 | 16699,75 | — 3 | $2_0 - 3_3$ |
| 5990,855 | 16687,49 | 0 | $4_{-2} - 5_{-3}$ |
| 5993,060 | 16681,36 | — 1 | $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 5995,276 | 16675,19 | — 3 | $2_{-2} - 3_1$ |
| 6002,656 | 16654,69 | — 1 | $6_{-6} - 7_{-7}$ |
| 6006,066 | 16645,23 | — 2 | $3_{-2} - 4_1$ |
| 6018,314 | 16611,37 | 0 | $2_{-1} - 3_2$? |

| | $\lambda$ | $\nu$ | $I$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ 6320 | 6287,291 | 15900,71 | — 2 | $3_0 - 2_1$ |
| | 6292,622 | 15887,24 | — 3 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| | 6297,267 | 15875,52 | — 3 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| | 6310,282 | 15842,78 | — 2 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| | 6323,889 | 15808,69 | — 3 | $0 - 1_{-1}$ |
| | 6333,251 | 15785,32 | — 3 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| | 6342,396 | 15762,56 | — 3 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| | 6347,875 | 15748,96 | — 2 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| | 6350,715 | 15741,91 | — 3 | $3_{-2} - 4_{-3}$ |
| | 6353,398 | 15735,26 | — 3 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| | 6436,063 | 15533,17 | — 3 | $3_3 - 2_0$ |
| | 6443,496 | 15515,24 | — 3 | $4_0 - 3_{-3}$ ? |
| | 6455,613 | 15486,12 | — 2 | $3_3 - 3_{-2}$ |
| | 6467,907 | 15456,69 | — 2 | $2_2 - 1_{-1}$ |
| | 6475,066 | 15439,60 | — 1 | $4_0 - 3_1$ |
| | 6475,221 | 15439,25 | — 1 | $6_{-6} - 5_{-5}$ |
| | 6475,831 | 15437,78 | 0 | $4_{-2} - 3_{-1}$ |
| | 6477,025 | 15434,93 | — 3 | $4_2 - 3_3$ |
| | 6479,500 | 15429,03 | — 2 | $4_{-1} - 3_0$ |
| | 6480,070 | 15427,68 | 1 | $5_{-4} - 4_{-3}$ |
| | 6483,252 | 15420,10 | 1 | $4_{-4} - 3_{-3}$ |
| | 6483,759 | 15418,90 | — 3 | $3_{-1} - 2_0$ |
| | 6483,954 | 15418,43 | — 1 | $4_{-3} - 3_{-2}$ |
| | 6484,684 | 15416,70 | — 2 | $3_1 - 2_2$ |
| | 6486,789 | 15411,70 | 0 | $3_0 - 2_1$ |
| | 6487,539 | 15409,91 | — 3 | $3_0 - 3_{-3}$ |
| | 6489,133 | 15406,13 | — 1 | $3_{-3} - 2_{-2}$ |
| | 6490,798 | 15402,18 | 1 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| | 6492,912 | 15397,16 | 0 | $2_0 - 1_1$ |
| | 6495,864 | 15390,16 | 2 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| | 6497,621 | 15386,00 | — 1 | $2_{-1} - 1_0$ |
| | 6503,620 | 15371,81 | — 3 | $3_{-1} - 3_{-2}$ |
| | 6504,198 | 15370,44 | 0 | $1_{-1} - 0$ |
| | 6508,605 | 15360,04 | 0 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| | 6512,018 | 15351,99 | — 1 | $1_1 - 1_0$ |
| | 6512,248 | 15351,44 | — 1 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| | 6514,308 | 15346,59 | — 2 | $3_1 - 3_0$ |
| | 6514,737 | 15345,58 | 2 | $2_2 - 2_1$ |
| | 6515,857 | 15342,94 | — 2 | $2_1 - 2_2$ |
| | 6516,417 | 15341,62 | — 3 | $3_3 - 3_2$ |
| | 6516,527 | 15341,37 | 1 | $1_0 - 1_1$ |
| | 6516,632 | 15341,12 | 2 | $3_2 - 3_3$ |
| | 6517,092 | 15340,03 | 0 | $3_{-3} - 2_2$ |
| | 6518,022 | 15337,85 | — 1 | $4_2 - 4_1$ |
| | 6519,458 | 15334,47 | 1 | $3_0 - 3_1$ |
| | 6522,206 | 15328,01 | — 3 | $2_{-1} - 2_0$ |
| | 6523,855 | 15324,13 | 1 | $0 - 1_{-1}$ |
| | 6525,815 | 15319,53 | — 3 | $4_{-1} - 4_0$ |
| | 6530,619 | 15308,26 | — 1 | $3_{-2} - 3_{-1}$ |
| | 6532,369 | 15304,16 | 1 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| | 6533,949 | 15300,45 | 2 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| | 6536,728 | 15293,96 | — 1 | $1_1 - 2_0$ |
| | 6540,438 | 15285,28 | — 2 | $4_{-3} - 4_{-2}$ |
| | 6542,322 | 15280,83 | — 1 | $2_{-1} - 3_{-2}$ |

| $\lambda$ | $\nu$ | $I$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 6543,052 | 15279,18 | — 3 | $2_{-2} - 2_1$ |
| 6543,912 | 15277,17 | 2 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| 6545,802 | 15272,76 | — 2 | $2_1 - 3_0$ |
| 6547,717 | 15268,29 | 0 | $2_2 - 3_1$ |
| 6548,627 | 15266,17 | 1 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| 6552,636 | 15256,83 | 1 | $3_{-2} - 4_{-3}$ |
| 6553,796 | 15254,13 | — 1 | $3_{-3} - 4_{-4}$ |
| 6557,179 | 15246,26 | 0 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| 6558,162 | 15243,97 | — 1 | $3_2 - 4_1$ |
| 6558,600 | 15242,95 | — 3 | $3_3 - 4_2$ |
| 6560,570 | 15238,38 | 1 | $3_{-1} - 4_{-2}$? |
| 6561,105 | 15237,13 | — 2 | $3_1 - 4_0$ |
| 6563,533 | 15231,50 | — 2 | $4_{-4} - 5_{-5}$ |
| 6565,556 | 15226,81 | — 2 | $4_{-2} - 4_1$? |
| 6572,099 | 15211,65 | 1 | $4_{-2} - 5_{-3}$ |
| 6574,854 | 15205,27 | 1 | $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 6576,384 | 15201,73 | — 2 | $2_{-2} - 3_1$ |
| 6586,532 | 15178,31 | — 2 | $6_{-6} - 7_{-7}$ |
| 6594,373 | 15160,26 | — 2 | $3_{-3} - 4_0$? |
| 6906,061 | 14476,05 | — 2 | $3_3 - 2_0$ |
| 6920,900 | 14445,01 | — 3 | $4_2 - 4_{-3}$ |
| 6922,003 | 14442,71 | — 2 | $3_1 - 2_{-2}$ |
| 6928,543 | 14429,07 | — 3 | $3_3 - 3_{-2}$ |
| 6935,116 | 14415,40 | — 2 | $2_2 - 1_{-1}$ |
| 6937,716 | 14410,00 | 2 | $6_{-6} - 5_{-5}$ |
| 6938,271 | 14408,84 | 1 | $6_{-5} - 5_{-4}$ |
| 6940,198 | 14404,84 | 2 | $4_{-2} - 3_{-1}$ |
| 6942,163 | 14400,77 | 2 | $4_0 - 3_1$ |
| 6942,387 | 14400,30 | 1 | $5_{-5} - 4_{-4}$? |
| 6943,651 | 14397,67 | — 3 | $3_2 - 3_{-1}$? |
| 6943,815 | 14397,34 | 3 | $5_{-4} - 4_{-3}$ |
| 6945,224 | 14394,43 | Fe ü | $4_1 - 4_{-2}$ |
| 6947,552 | 14389,59 | 5 ü | $4_{-4} - 3_{-3}$ |
| 6947,621 | 14389,45 | — 1 | $4_{-1} - 3_0$ |
| 6948,997 | 14386,60 | 1 | $3_{-1} - 2_0$ |
| 6949,067 | 14386,46 | 1 | $4_{-3} - 3_{-2}$ |
| 6950,774 | 14382,92 | 1 | $4_2 - 3_3$ |
| 6953,586 | 14377,11 | 1 | $3_{-3} - 2_{-2}$ |
| 6953,777 | 14376,72 | — 1 | $3_1 - 2_2$ |
| 6955,264 | 14373,64 | — 3 | $4_{-1} - 4_{-4}$ |
| 6956,416 | 14371,26 | 4 | $3_{-2} - 2_{-1}$ |
| 6956,502 | 14371,08 | 1 | $3_0 - 2_1$ |
| 6957,431 | 14369,16 | — 2 | $3_0 - 3_{-3}$ |
| 6959,467 | 14364,95 | 3 | $2_0 - 1_1$ |
| 6961,275 | 14361,23 | 4 | $2_{-2} - 1_{-1}$ |
| 6964,564 | 14354,45 | 1 | $2_{-1} - 1_0$ |
| 6965,076 | 14353,39 | — 2 | $4_{-2} - 4_{-3}$ |
| 6968,585 | 14346,22 | — 3 | $3_2 - 4_{-3}$? |
| 6970,904 | 14341,39 | 0 | $1_{-1} - 0$ |
| 6977,487 | 14327,86 | 3 | $2_0 - 2_{-1}$ |
| 6981,474 | 14319,68 | 1 | $1_1 - 1_0$ |
| 6984,135 | 14314,23 | — 3 | $4_{-4} - 3_1$? |
| 6984,949 | 14312,56 | 0 | $4_0 - 4_{-1}$ |
| 6986,592 | 14309,19 | 3 | $1_0 - 1_1$ |

| $\lambda$ | $\nu$ | $I$ | $J_i - J_k$ |
|---|---|---|---|
| 6987,866 | 14306,58 | 0 | $3_1 - 3_0$ |
| 6989,001 | 14304,26 | 3 | $2_2 - 2_1$ |
| 6990,391 | 14301,42 | 1 | $2_1 - 2_2$ |
| 6992,857 | 14296,37 | — 1 | $2_{-1} - 2_0$ |
| 6993,535 | 14294,99 | 2 | $0 - 1_{-1}$ |
| 6994,124 | 14293,88 | 1 | $3_0 - 3_1$ |
| 6998,025 | 14285,81 | — 1 | $4_2 - 4_1$ |
| 6998,733 | 14284,37 | 0 | $3_3 - 3_2$ |
| 6998,981 | 14283,86 | 2 | $3_2 - 3_3$ |
| 7000,879 | 14279,99 | — 2 | $4_{-1} - 4_0$ |
| 7002,139 | 14277,42 | — 1 | $3_{-2} - 3_{-1}$ |
| 7004,766 | 14272,06 | 2 | $1_0 - 2_{-1}$ |
| 7005,137 | 14271,31 | 0 | $1_{-1} - 2_{-2}$ |
| 7009,886 | 14261,64 | 0 | $1_1 - 2_0$ |
| 7015,550 | 14250,12 | — 2 | $2_{-2} - 2_1$ |
| 7015,929 | 14249,36 | — 3 | $2_{-1} - 3_{-2}$ |
| 7016,081 | 14249,05 | 1 | |
| 7016,452 | 14248,30 | 3 | $2_{-2} - 3_{-3}$ |
| 7020,198 | 14240,69 | — 3 | $3_{-3} - 3_0$ ? |
| 7023,517 | 14233,96 | 2 | $2_0 - 3_{-1}$ |
| 7024,886 | 14231,19 | 0 | $2_1 - 3_0$ |
| 7026,952 | 14227,00 | 0 | $2_2 - 3_1$ |
| 7027,491 | 14225,91 | 2 | $3_{-2} - 4_{-3}$ |
| 7027,875 | 14225,13 | 0 | $3_{-3} - 4_{-4}$ |
| 7037,215 | 14206,26 | 0 | $3_{-1} - 4_{-2}$ |
| 7037,555 | 14205,57 | 1 | $3_0 - 4_{-1}$ |
| 7037,801 | 14205,07 | — 3 | $1_{-1} - 2_2$ |
| 7039,309 | 14202,03 | 0 | $4_{-3} - 5_{-4}$ ü |
| 7039,807 | 14201,02 | 1 | $4_{-4} - 5_{-5}$ ü |
| 7041,773 | 14197,06 | — 1 | $3_1 - 4_0$ |
| 7046,874 | 14186,79 | — 1 | $3_2 - 4_1$ |
| 7047,378 | 14185,77 | — 2 | $3_3 - 4_2$ |
| 7050,867 | 14178,75 | 0 | $4_{-2} - 5_{-3}$ |
| 7052,791 | 14174,88 | 1 | $5_{-4} - 6_{-5}$ |
| 7058,234 | 14163,95 | — 2 | $3_{-2} - 3_3$ ? |
| 7065,655 | 14149,08 | 1 | $6_{-6} - 7_{-7}$ |
| 7068,607 | 14143,16 | — 2 | $4_{-3} - 4_2$ |
| 7074,499 | 14131,38 | — 3 | $3_{-3} - 4_0$ |
| 7087,836 | 14104,78 | — 3 | $2_{-1} - 3_2$ |
| 7107,036 | 14066,69 | — 3 | $3_{-2} - 4_1$ |

*d) Bande* $\lambda$ 5722. Sie ist mit $v_a$, $v_\pi$, $v_\delta = 3, 2, 0$ das folgende Glied der Serienfolge $\lambda$ 9060 (3, 0, 0) und $\lambda$ 6994 (3, 1, 0). Es handelt sich hier schon um recht schwache Linien, die im Sonnenspektrum mit der Intensität — 2, — 1 bezeichnet sind, doch ist die Einordnung noch gut gesichert. Besonderheiten treten nicht auf, nur macht sich hier die Wechselwirkung mit der Schwingung bei den Rotationstermen im verstärkten Maße bemerkbar.

*Molekülkonstanten.* Diese sind wieder nach dem in Arbeit I gegebenen Verfahren berechnet worden. Tabelle 4 bis 6 bringen die Werte. Der Durchschnittswinkel folgt aus der Beziehung $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{A}{2B}}$, wo $\frac{A}{2B}$ von der Größenordnung 1 ist. Der mittlere Kernabstand wurde aus $I_C$ nach der Formel

$$I_C = 2Hr^2\left(1 - \frac{1}{9}\cos^2\frac{\alpha}{2}\right)$$

berechnet. Das Schwingungsgesetz, nach dem sich die Nullstellen aller 17 untersuchten Banden recht befriedigend darstellen lassen, war bereits in Arbeit I mitgeteilt worden. Es sei hier in der Zusammenfassung nochmals gebracht:

$$\nu_0 = (v_\sigma \omega_\sigma + v_\pi \omega_\pi + v_\delta \omega_\delta),$$

$$\omega_\sigma = 3795 - 39\,(v_\sigma + v_\pi), \quad \omega_\pi = 3670 - 70\,(v_\sigma + v_\pi),$$

$$\omega_\delta = 1615 - 20\,(v_\sigma + v_\pi + v_\delta).$$

Ähnliche Formeln lassen sich nun auch für die Trägheitsmomente aufstellen:

$$I_A = 0{,}996 + 0{,}045\,v_\sigma + 0{,}026\,v_\pi - 0{,}098\,v_\delta,$$

$$I_B = 1{,}908 + 0{,}014\,v_\sigma + 0{,}033\,v_\pi - 0{,}034\,v_\delta,$$

$$I_C = 2{,}981 + 0{,}047\,v_\sigma + 0{,}062\,v_\pi + 0{,}062\,v_\delta.$$

Aus ihnen kann man jetzt auf den schwingungslosen (nicht realisierbaren) Zustand des Moleküls extrapolieren und erhält so das Wertetripel $I_A = 1{,}009 \cdot 10^{-40}$, $I_B = 1{,}901 \cdot 10^{-40}$, $I_C = 2{,}908 \cdot 10^{-40}$, das der Bedingung $I_A + I_B = I_C$ befriedigend Genüge leistet. Der Valenzwinkel ist in diesem Falle $\alpha = 104^0\,40'$. Die Abweichungen sind also vorwiegend durch die Deformationsschwingung bedingt. Interessant ist nun noch ein Vergleich des (mittleren) Valenzwinkels in Abhängigkeit von der Schwingung (Tabelle 6). Man sieht, daß dieser Winkel durch die $\nu_\pi$-Valenzschwingung nie verändert wird. Die unsymmetrische $\nu_\sigma$-Valenzschwingung verkleinert den Winkel um rund $1^0$ pro Schwingungsquant, die Deformationsschwingung $\delta_\pi$ hingegen vergrößert ihn nicht unerheblich, nämlich um etwa $2^0$ pro Schwingungsquant.

Tabelle 2[1]).

| | $J_i - J_k$ | λ 6934 | | λ 6524 | | λ 5952 | | λ 5924 | | λ 5722 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | *P*-Zweig: | | | | | | |
| 0 | $0 - 1_{-1}$ | 14294,99 | 2 | 15324,14 | 1 | 16797,83 | 0 | 16875,24 | 4 | 17471,70 | 0 |
| 1 | $1_{-1} - 2_{-2}$ | 14271,31 | 0 | 15300,45 | 2 | 16773,93 | 0 | 16850,83 | 2 | 17447,47 | −3 |
| | $1_0 - 2_{-1}$ | 14272,06 | 2 | 15304,16 | 1 | 16779,85 | 1 | 16852,79 | 5 | 17448,20 | 0 |
| | $1_1 - 2_0$ | 14261,64 | 0 | 14293,96 | −1 | 16769,81 | 0 | 16842,20 | 0 | 17437,76 | −1 |
| | $2_{-2} - 3_{-3}$ | 14248,30 | 3 | 15277,17 | 2 | 16750,62 | 2 | 16827,31 | 5 | 17423,77 | 1 |
| | $2_{-1} - 3_{-2}$ | 14249,05 | 1 ü | 15280,88 | −1 | 16756,05 | 0 | 16829,16 | 1 | | |
| 2 | $2_0 - 3_{-1}$ | 14233,96 | 2 | 15266,17 | 1 | 16742,03 | 1 | 16813,35 | 3 | 17410,08 | 0 |
| | $2_1 - 3_0$ | 14231,19 | 0 | 15272,76 | −2 | 16753,30 | −1 | 16518,50 | −1 | 17405,40 | −2 |
| | $2_2 - 3_1$ | 14227,00 | 0 | 15268,29 | 0 | 16748,47 | 0 | 16810,98 | 1 | 17401,76 | −1 |
| | $3_{-3} - 4_{-4}$ | 14225,13 | 0 | 15254,13 | −1 | 16727,54 | 0 | 16802,57 | 0 | 17399,44 | −1 ü |
| | $3_{-2} - 4_{-3}$ | 14225,91 | 2 | 15256,83 | 1 | 16731,46 | 1 | 16804,40 | 2 | 17399,24 | 1 ü |
| | $3_{-1} - 4_{-2}$ | 14206,26 | 0 | 15238,38 | 1 ü | 16714,34 | −1 | 16784,14 | 0 | 17381,03 | −2 |
| 3 | $3_0 - 4_{-1}$ | 14205,57 | 1 | 15246,26 | 0 | 16726,08 | 1 | 16788,10 | 1 | 17377,74 | −2 |
| | $3_1 - 4_0$ | 14197,06 | −1 | 15237,14 | −2 | 16717,28 | −1 | 16778,82 | 1 | 17369,09 | −2 |
| | $3_2 - 4_1$ | 14186,79 | −1 | 15243,97 | −1 | 16726,08 | 1 | 16783,15 | ü | 17360,00 | −2 |
| | $3_3 - 4_2$ | 14185,77 | −2 | 15242,95 | −3 | 16725,34 | −3 | 16781,90 | −3 | 17359,25 | −2 |
| | $4_{-4} - 5_{-5}$ | 14201,02 | 1 ü | 15231,50 | −2 | 16703,21 | 0 | 16777,75 | 1 | 17373,78 | 0 |
| 4 | $4_{-3} - 5_{-4}$ | 14202,03 | 0 ü | | | 16706,67 | −2 | 16778,82 | 1 | 17374,44 | −2 |
| | $4_{-2} - 5_{-3}$ | 14178,75 | 0 | 15211,65 | 1 | 16687,49 | 0 | | | 17351,52 | 0 |
| 5 | $5_{-5} - 6_{-6}$ | | | | | | | 16751,22 | −2 | | |
| | $5_{-4} - 6_{-5}$ | 14174,88 | 1 | 15205,27 | 1 | 16681,36 | −1 | 16751,84 | 2 | 17347,73 | 0 |
| 6 | $6_{-6} - 7_{-7}$ | 14149,08 | 1 | 15178,31 | −2 | 16654,69 | −1 | 16724,96 | −1 | 17316,77 | −1 |
| | $6_{-5} - 7_{-6}$ | | | | | | | | | | |
| 7 | $7_{-7} - 8_{-8}$ | | | | | | | | | 17286,53 | −2? |
| | $7_{-6} - 8_{-7}$ | | | 15148,85 | | | | | | | |
| | | | | | *Q*-Zweig: | | | | | | |
| 1 | $1_0 - 1_1$ | 14309,19 | 3 | 15341,37 | 1 | 16816,97 | 1 | 16889,91 | 5 | 17485,30 | −1 |
| | $1_1 - 1_0$ | 14319,68 | 1 | 15351,99 | −1 | 16827,88 | −1 | 16900,24 | 1 | 17495,84 | −2 |
| 2 | $2_{-1} - 2_0$ | 14296,37 | −1 | 15328,01 | −3 | 16803,26 | −2 | 16876,31 | 2 | 17471,01 | −2 |
| | $2_0 - 2_{-1}$ | 14327,86 | 3 | 15360,04 | 0 | 16835,87 | 0 | 16907,21 | 3 | 17503,99 | −2 |
| | $2_1 - 2_2$ | 14301,42 | 1 | 15342,94 | −2 | 16823,50 | 1 | 16885,61 | 1 | 17475,48 | −2 |
| | $2_2 - 2_1$ | 14304,26 | 3 | 15345,58 | 2 | 16825,74 | 2 | 16888,23 | 7 | 17478,96 | 1 |

[1]) λ 6324 s. Tabelle 1, S. 472.

| | $J_i - J_k$ | λ 6994 | | λ 6524 | | λ 5952 | | λ 5924 | | λ 5722 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $3_{-2} - 3_{-1}$ | 14277,42 | −1 | 15308,26 | −1 | | | 16855,85 | −1 | 17450,58 | −1 |
| | $3_{-1} - 3_{-2}$ | | | 15371,81 | −3 | 16847,59 | −2 | 16917,35 | −1 | | |
| 3 | $3_0 - 3_1$ | 14293,88 | 1 | 15334,47 | 1 | 16814,36 | 1 | 16876,31 | 2 | 17465,79 | 0 |
| | $3_1 - 3_0$ | 14306,58 | 0 | 15346,59 | −2 | 16826,80 | −2 | 16888,23 | 7 ü | 17478,54 | −2 |
| | $3_2 - 3_3$ | 14283,86 | 2 | 15341,12 | 2 | 16823,07 | 3 | 16880,03 | 2 | 17457,21 | −2 |
| | $3_3 - 3_2$ | 14284,37 | 0 | 15341,62 | −3 | 16823,89 | −2 | 16880,48 | 0 | 17457,87 | −3 |
| | $4_{-3} - 4_{-2}$ | | | 15285,28 | −2 | 16756,99 | −3 | 16829,84 | −2 | 17425,66 | 0 |
| | $4_{-2} - 4_{-3}$ | 14353,39 | −2 | | | 16862,04 | −2 | 16933,39 | −1 | 17526,03 | −2 |
| | $4_{-1} - 4_0$ | 14279,99 | −2 | 15319,53 | −3 | 16798,62 | −2 | 16860,40 | −2 | 17450,58 | −1 |
| 4 | $4_0 - 4_{-1}$ | 14312,56 | 0 | 15351,44 | −1 | 16830,45 | 0 | 16901,69 | 1 | 17480,92 | −1 |
| | $4_1 - 4_2$ | 14284,37 | 0 | | | 16815,31 | −1 | 16883,91 | −1 | 17448,20 | 0 ü |
| | $4_2 - 4_1$ | 14285,81 | −1 | 15337,85 | −1 | 16813,14 | 1 | 16886,73 | −1 | 17451,66 | −1 |
| | | | | *R*-Zweig: | | | | | | | |
| 0 | $1_{-1} - 0$ | 14341,39 | 0 | 15370,44 | 0 | 16844,02 | −1 | 16920,91 | 1 | 17517,52 | 0 |
| | $2_{-2} - 1_{-1}$ | 14361,23 | 4 | 15390,16 | 2 | 16863,60 | 2 | 16940,24 | 6 | 17536,77 | 0 |
| 1 | $2_{-1} - 1_0$ | 14354,45 | 1 | 15386,00 | −1 | 16861,20 | −1 | 16934,32 | 1 | 17529,08 | −2 |
| | $2_0 - 1_1$ | 14364,95 | 3 | 15397,16 | 0 | 16872,95 | 2 | 16944,33 | 4 | 17541,10 | 0 |
| | $3_{-3} - 2_{-2}$ | 14377,11 | 1 | 15406,13 | −1 | 16879,48 | 0 | 16954,53 | 1 | 17551,48 | −1 |
| | $3_{-2} - 2_{-1}$ | 14371,26 | 4 | 15402,17 | 1 | 16876,81 | 1 | 16949,71 | 4 | 17544,58 | 0 |
| 2 | $3_{-1} - 2_0$ | 14386,60 | 1 | 15418,90 | −3 | 16894,66 | 0 | 16964,43 | 0 | 17561,32 | −2 |
| | $3_0 - 2_1$ | 14371,08 | 1 | 15411,70 | 0 | 16891,72 | 4 ü | 16953,56 | 2 | 17543,01 | −2 |
| | $3_1 - 2_2$ | 14376,72 | −1 | 15416,70 | −2 | 16896,96 | 0 | 16958,41 | 0 | 17548,77 | −1 |
| | $4_{-4} - 3_{-3}$ | 14389,59 | 5 | 15420,10 | 1 | 16891,72 | 4 ü | 16966,32 | 3 | 17562,33 | 1 |
| | $4_{-3} - 3_{-2}$ | 14386,46 | 1 | 15418,43 | −1 | 16890,18 | −2 | 16963,12 | 1 | 17558,57 | ü |
| | $4_{-2} - 3_{-1}$ | 14404,84 | 2 | 15437,78 | 0 | 16913,58 | 2 | 16984,82 | 5 | 17577,60 | 0 |
| 3 | $4_{-1} - 3_0$ | 14389,45 | −1 | 15429,03 | −2 | 16908,05 | 0 | 16969,82 | 1 | 17560,14 | −3 |
| | $4_0 - 3_1$ | 14400,76 | 2 | 15439,60 | −1 | 16918,66 | 3 | 16989,97 | 0 | 17569,10 | −2 |
| | $4_1 - 3_2$ | 14382,92 | 1? | | | 16913,96 | −1 | 16982,77 | 0 | 17547,00 | −3 |
| | $4_2 - 3_3$ | 14382,92 | 1 | 15434,93 | −3 | 16915,26 | 1 | 16983,77 | 1 | 17548,77 | −1 |
| 4 | $5_{-5} - 4_{-4}$ | 14400,30 | 1? | | | | | 16976,96 | 1? | | |
| | $5_{-4} - 4_{-3}$ | 14397,34 | 3 | 15427,67 | 1 | 16903,73 | 6 | 16974,27 | 3 | 17570,12 | −2 |
| 5 | $6_{-6} - 5_{-5}$ | 14410,00 | 2 | 15439,25 | −1 | | | 16985,84 | −1 | 17577,60 | 0 |
| | $6_{-5} - 5_{-4}$ | 14408,84 | 1? | | | | | | | | |
| 6 | $7_{-7} - 6_{-6}$ | | | | | | | | | | |
| | $7_{-6} - 6_{-5}$ | 14418,07 | 1 | | | | | | | | |

Tabelle 3. Schwache Übergänge.

| $J_i - J_k$ | λ 6994 | λ 6524 | λ 5952 | λ 5924 | λ 5722 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | *P*-Zweig: | | |
| $1_{-1} - 2_2$ | 14205,07 | | | 16784,73 | |
| $2_{-2} - 3_1$ | | 15201,74 | 16675,19 | 16751,84 ü | 17348,39 |
| $2_{-1} - 3_2$ | 14104,76 | | 16611,37? | | |
| $2_0 - 3_3$ | | | | 16699,75 | 17296,35 |
| $2_2 - 3_{-3}$ | | | 16823,89 ü | 16886,27? | |
| $3_{-3} - 4_0$ | 14131,38 | 15160,26? | | | |
| $3_{-2} - 4_1$ | 14066,69 | | | 16645,23 | 17239,75? |
| $3_{-1} - 4_2$ | | | | | 17271,15 ü |
| $3_1 - 4_{-4}$ | | | 16810,98 ü | | |
| $3_2 - 4_{-3}$ | 14346,22? | | | | |
| $3_3 - 4_{-2}$ | | | 16835,22 | | 17469,19 |
| | | | *Q*-Zweig: | | |
| $2_{-2} - 2_1$ | 14250,12 | 15279,17 | 16523,4 | 16829,15 ü | |
| $2_1 - 2_{-2}$ | | | | | |
| $3_{-3} - 3_0$ | 14240,69 | | 16743,09 | | |
| $3_{-2} - 3_3$ | 14163,95? | | | | |
| $3_{-1} - 3_2$ | | | 16702,71 ü? | 16772,91? | |
| $3_0 - 3_{-3}$ | 14369,17 | 15409,91 | | | 17541,10 ü |
| $3_2 - 3_{-1}$ | 14397,67 | | 16936,77 | 16993,42 | |
| $3_3 - 3_{-2}$ | 14429,07 | 15486,12 ü | | 17025,16 | |
| $4_{-4} - 4_{-1}$ | 14225,91 ü | | 16728,17 | 16802,62 ü | |
| $4_{-3} - 4_2$ | 14143,16 | | | 16719,90 | 17315,70 |
| $4_{-2} - 4_1$ | | 15226,81 | 16702,71 | | |
| $4_{-1} - 4_{-4}$ | 14373,64 | | 16892,33 | 16954,11 | |
| $4_1 - 4_{-2}$ | 14394,43 ü Fe | | 16925,38 | 16993,97 | |
| $4_2 - 4_{-3}$ | 14445,01 | | | 17046,15? | |

| $J_i - J_k$ | λ 6994 | λ 6524 | λ 5952 | λ 5924 | λ 5722 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | *R*-Zweig: | | |
| $2_2 - 1_{-1}$ | 14415,40 | 15456,69 | 16936,77 ü | 16999,40 | 17589,98 |
| $3_1 - 2_{-2}$ | 14442,71 | | 16963,12 | 17024,64 | |
| $3_2 - 2_{-1}$ | | | | | |
| $3_3 - 2_0$ | 14476,05 | 15533,17 | | 17072,09 | 17649,35 |
| $3_{-3} - 2_2$ | | 15340,03 | 16813,35 ü | | 17485,30 |
| $4_0 - 3_{-3}$ | | 15515,24? | 16993,97 | 17065,13? | 17644,51 |
| $4_1 - 3_{-2}$ | | | | | 17691,45? |
| $4_2 - 3_{-1}$ | | | | 17097,29 | 17662,47 |
| $4_{-4} - 3_1$ | 14314,23 | | | 16890,74 | 17486,93 |
| $4_{-3} - 3_2$ | | | | | 17414,13? |
| $4_{-2} - 3_3$ | | 15324,13 ü | | 16871,30 | 17464,02 |

Tabelle 4. Rotationsterme.

| $J_k$ | λ 0 | λ 6994 | λ 6524 | λ 6324 | λ 5952 | λ 5924 | λ 5722 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 14318,77 | 15347,91 | 15832,47 | 16821,61 | 16899,01 | 17495,48 |
| $1_{-1}$ | 23,78 | 14341,39 | 15370,50 | | 16844,02 | 16920,91 | 17517,54 |
| $1_0$ | 37,09 | 14351,48 | 15383,61 | | 16859,26 | 16932,20 | 17527,60 |
| $1_1$ | 42,31 | 14356,75 | 15389,06 | | 15864,94 | 16937,32 | 17532,89 |
| $2_{-2}$ | 70,09 | 14385,03 | 15413,94 | 15899,26 | 16887,38 | 16964,05 | 17560,54 |
| $2_{-1}$ | 79,43 | 14391,52 | 15423,09 | | 16898,25 | 16971,39 | 17566,13 |
| $2_0$ | 95,15 | 14407,25 | 15439,45 | 15922,21 | 16915,28 | 16986,62 | 17583,38 |
| $2_1$ | 134,98 | 14437,52 | 15479,12 | | 16959,67 | 17021,83 | 17611,71 |
| $2_2$ | 136,24 | 14439,16 | 15480,46 | | 16960,64 | 17023,14 | 17613,89 |
| $3_{-3}$ | 136,76 | 14447,20 | 15476,22 | | 16949,60 | 17024,64 | 17621,55 |
| $3_{-2}$ | 142,23 | 14450,68 | 15481,57 | 15966,66 | 16956,22 | 17029,14 | 17623,92 |
| $3_{-1}$ | 173,31 | 14481,70 | 15514,01 | | 16989,78 | 17059,56 | 17656,45 |
| $3_0$ | 206,35 | 14505,99 | 15546,62 | | 17026,53 | 17088,47 | 17677,95 |
| $3_1$ | 212,24 | 14512,91 | 15552,93 | | 17033,13 | 17094,61 | 17684,93 |
| $3_2$ | 286,80 | 14570,78 | 15628,00 | | 17110,03 | 17166,84 | 17744,06 |
| $3_3$ | 286,93 | 14571,19 | 15628,29 | | 17110,72 | 17167,29 | 17744,66 |

| $J_k$ | $\lambda$ 0 | $\lambda$ 6994 | $\lambda$ 6524 | $\lambda$ 6324 | $\lambda$ 5952 | $\lambda$ 5924 | $\lambda$ 5722 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $4_{-4}$ | 222,07 | 14526,37 | 15556,87 | | 17028,53 | 17103,05 | 17699,12 |
| $4_{-3}$ | 224,81 | 14528,61 | 15560,67 | | 17033,27 | 17105,32 | 17701,03 |
| $4_{-2}$ | 275,50 | 14578,10 | 15610,99 | | 17086,81 | 17158,13 | 17750,84 |
| $4_{-1}$ | 300,44 | 14595,70 | 15635,36 | | 17114,41 | 17176,18 | 17766,43 |
| $4_0$ | 315,83 | 14612,93 | 15651,79 | | 17130,82 | 17202,09 | 17781,27 |
| $4_1$ | 384,03 | 14669,74 | | | 17200,73 | 17269,44 | 17833,78 |
| $4_2$ | 385,44 | 14669,82 | 15721,84 | | 17202,15 | 17220,70 | 17835,67 |
| $5_{-5}$ | 325,37 | | | | | | |
| $5_{-4}$ | 326,56 | 14622,07 | 15652,43 | | 17128,50 | 17199,01 | 17794,88 |
| $6_{-6}$ | 446,95 | 14735,35 | 15764,59 | | | 17311,21 | 17903,00 |
| $6_{-5}$ | 447,16 | | | | | | |
| $7_{-7}$ | 586,28 | 14865,74 | 15892,95 | | | | |
| $7_{-6}$ | 586,6 | | | | | | |

Tabelle 5. Moleküldaten.

| | Grundzustand | $\lambda$ 6994 | $\lambda$ 6524 | $\lambda$ 6324 | $\lambda$ 5952 | $\lambda$ 5924 | $\lambda$ 5722 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v_\sigma v_\pi v_\delta$ | 0 0 0 | 3 1 0 | 1 3 1 | 3 1 1 | 1 3 2 | 1 4 0 | 3 2 0 |
| $\nu_0$ | 0 | 14318,73 | 15347,90 | 15832,47 | 16821,62 | 16898,81 | 17495,44 |
| $A$ | 27,81 | 24,04 | 27,15 | (26,5) | 29,28 | 25,02 | 23,72 |
| $B$ | 14,50 | 13,95 | 13,97 | (14,20) | 14,03 | 13,60 | 13,84 |
| $C$ | 9,28 | 8,69 | 8,52 | (8,58) | 8,34 | 8,50 | 8,32 |
| $I_A$ | $0{,}995 \cdot 10^{-40}$ | 1,150 | 1,019 | (1,04) | 0,945 | 1,105 | 1,166 |
| $I_B$ | 1,908 | 1,983 | 1,980 | (1,95) | 1,971 | 2,034 | 1,999 |
| $I_C$ | 2,980 | 3,183 | 3,246 | (3,25) | 3,316 | 3,254 | 3,325 |
| $\Delta$ | 0,077 | 0,050 | 0,247 | (0,26) | 0,400 | 0,115 | 0,160 |
| | 105° 6′ | 102° 25′ | 105° 25′ | 104° 20′ | 107° 25′ | 103° 55′ | 102° 0′ |
| $r_{OH}$ | $0{,}970 \cdot 10^{-8}$ | 1,004 | 1,012 | 1,013 | 1,023 | 1,014 | 1,026 |

Tabelle 6. Valenzwinkel.

| | $v_\pi$ | $\alpha$ | $v_\pi$ | $\alpha$ | $v_\pi$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $0\,v_\sigma$ | 0 0 0 | 105° 6′ | 0 0 1 | 107° 30′ | 0 0 2 | 111° 10′ |
| $1\,v_\sigma$ | 1 0 0 | 103° 45′ | 1 0 1 | 106° 30′ | — | |
| | 1 1 0 | 103 40 | 1 1 1 | 105 30 | — | |
| | 1 2 0 | 103 40 | 1 2 1 | 105 40 | — | |
| | 1 3 0 | 103 20 | 1 3 1 | 105 25 | 1 3 2 | 107° 25′ |
| | 1 4 0 | 103 55 | — | | | |
| $3\,v_\sigma$ | 3 0 0 | 102° 5′ | 3 0 1 | 104° 10′ | | |
| | 3 1 0 | 102 20 | 3 1 1 | 104 20 | | |
| | 3 2 0 | 102 0 | — | | | |
| | | $0\,v_\beta$ | | $1\,v_\beta$ | | $2\,v_\beta$ |

Das Bild, das wir uns von den Normalschwingungen des Wassers gemacht haben, spiegelt sich also deutlich auch in den Molekülkonstanten der Rotation wieder. Aufgabe der weiteren Analyse wird es nun sein, auch die höheren Rotationsniveaus zu bestimmen und so die Gültigkeitsgrenzen des unsymmetrischen starren Kreisels bzw. die Wechselwirkungen mit der Kernschwingung kennen zu lernen. Auch die Suche nach $\pi$-Valenzschwingungen, die durch kein Auswahlverbot verboten sind, und deren Fehlen daher vorläufig schwer verständlich bleibt, muß fortgesetzt werden.

*Heidelberg*, Januar 1933.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

# Über die Energiebestimmtheit kurzdauernder atomarer Vorgänge.

Von **Werner Kuhn** und **Hans Martin** in Karlsruhe.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1933.)

Es wird gefragt nach der Definiertheit der Energie, mit der die Bruchstücke eines Moleküls auseinanderfliegen, wenn es im Prädissoziationsgebiet durch monochromatisches Licht zum Zerfall gebracht wird, und wenn dabei die Definiertheit der einfallenden Frequenz größer ist als die Schärfe der infolge der kurzen Lebensdauer der angeregten Zustände verbreiterten Absorptionslinie. Es wird gezeigt, daß man in Widerspruch zur Thermodynamik gerät, wenn man etwas anderes annimmt, als daß die Energiedefiniertheit der zerfallenden Bruchstücke der Definiertheit der einfallenden Frequenz, nicht der Lebensdauer der angenommenen angeregten Zustände entspricht. Es kommt damit die Annahme kurzlebiger Zwischenzustände mit sich selbst zum Widerspruch, indem die Lebensdauer klein, die Energiedefiniertheit beim Zerfall trotzdem beliebig groß sein soll. Der Widerspruch ist allgemeiner, begrifflicher Art und gehört zu den in der Quantentheorie bekannten begrifflichen Schwierigkeiten.

Zur Erklärung der Verbreiterung (Diffuswerden) von Absorptionsbanden[1]) im sogenannten Prädissoziationsgebiet von Molekülspektren wird bekanntlich die Annahme gemacht, daß die Moleküle bei Absorption der diesen Prädissoziationsbanden entsprechenden Frequenzen in Zustände gelangen, die durch eine sehr kurze Lebensdauer $\tau_1$ gekennzeichnet sind. Dabei würde dieses $\tau_1$ zu interpretieren sein als die Zeitspanne, welche das Molekül in dem betrachteten angeregten Zustand verbringen kann, bevor es unter Änderung der Elektronenkonfiguration in einen Zustand gelangt ist, in welchem das Molekül als zerfallen zu betrachten ist[2]). Mit der Breite $\nu_1'$ der ursprünglich scharf gedachten Linie würde $\tau_1$ in der bekannten Beziehung stehen $\tau_1 = \frac{1}{2\pi\nu_1'}$. Ihre Begründung besteht in der Fourieranalyse eines Wellenzuges, der in diesem Falle die Länge $c \cdot \tau_1$ besitzt, und ihr wesentlicher Inhalt deckt sich mit der für die gleichzeitige Angabe von Zeit und Energie geltenden Unbestimmtheitsrelation. Die Verschmelzung der Rotationslinien z. B. wäre also dadurch bedingt, daß hier die für den

[1]) V. Henri u. M. C. Teves, Nature **114**, 894, 1924; C. R. **179**, 1156, 1924.

[2]) K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 337, 1927; R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

Molekülzerfall benötigte Zeit $\tau_1$ kleiner als die normalerweise zur Ausstrahlung eines Lichtquants benötigte Zeit wird. Diese Auffassung wird sehr schön dadurch gestützt, daß tatsächlich in sehr vielen Fällen das Einsetzen der Prädissoziation mit dem Einsetzen photochemischer Reaktionen und mit dem Verschwinden von Fluoreszenz- und Resonanzstrahlung der Moleküle gepaart ist. Es lassen sich sogar auf Grund dieser Auffassung speziellere Aussagen über die für einen Zerfall mehratomiger Moleküle notwendigen Voraussetzungen machen [Franck, Sponer und Teller[1])] und es scheint klar zu sein, daß dieser Beschreibung molekularer Vorgänge ein großes Maß von Realität beizumessen ist.

Bei Anlaß von Versuchen über die photochemische Trennung von Isotopen[2]) wurde nun der Fall wesentlich, daß auf derartige aus innermolekularen Gründen verbreiterte Absorptionsbanden nahezu monochromatisches Licht eingestrahlt wurde, also Licht, dessen spektrale Verteilung eine wesentlich kleinere Halbwertsbreite $\nu_2'$ hatte als die Halbwertsbreite $\nu_1'$ der Absorptionsbande, die die Absorption der eingestrahlten Linie bedingte. Es konnte also die Frage gestellt werden, wie es in solchem Falle mit der Energiedefiniertheit des auf die Lichtabsorption folgenden molekularen Vorganges bestellt ist. Das Ergebnis einer solchen Betrachtung steht nun in Widerspruch zu der oben geschilderten Auffassung, daß die Lebensdauer $\tau_1$ des beim Absorptionsprozeß erreichten stationären Zustandes für den Grad der Energieunbestimmtheit im Falle der Zerfallsreaktion maßgebend sei. Diese zweite Betrachtungsweise soll daher im folgenden näher diskutiert und der früheren gegenübergestellt werden.

Der Einfachheit halber werde eine einzelne, isoliert liegende Absorptionslinie des Moleküls betrachtet. Ihre Breite sei durch die kurze Lebensdauer $\tau_1$ des angeregten Zustandes bestimmt, also gleich $\nu_1' = \frac{1}{2\pi\tau_1}$ (Fig. 1).

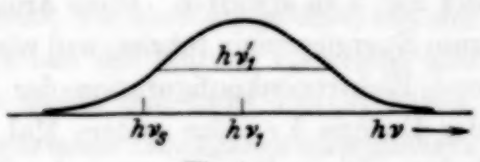


Fig. 1.

Diese Kurve kann sowohl als Absorptionskurve des Grundzustandes als auch als Emissionskurve des angeregten Zustandes für die Linie $\nu_1$ betrachtet werden. Infolge der kurzen Lebensdauer $\tau_1$ des angeregten Zustandes würde ja für die Emission der Linie $\nu_1$ die für diesen Zustand charakteristische Zeitspanne $\tau_1$ zur Verfügung stehen. Der Zeitpunkt des Zerfalls wäre mit

[1]) J. Franck, H. Sponer u. E. Teller, ZS. f. phys. Chem. (B) **18**, 88, 1932.
[2]) W. Kuhn u. H. Martin, Naturwissenschaften **20**, 772, 1932. Ausführlich demnächst in ZS. f. phys. Chem. (B) 1933.

der zeitlichen Unbestimmtheit $\pm \tau_1$ und infolgedessen die Energie des emittierten Lichtes mit der Unbestimmtheit $\pm \Delta E \simeq h/\tau_1 \simeq h\nu_1'$ behaftet.

Da nicht nur für die Lichtemission ($\nu_1$), sondern auch für den spontanen Zerfall des Moleküls in seine Bruchstücke die zeitliche Unbestimmtheit durch $\tau_1$ gegeben ist, würde auch in der kinetischen Energie, mit welcher die Bruchstücke auseinanderfliegen, dieselbe Unbestimmtheit $\Delta E$ zu finden sein (Fig. 2).

Wenn wir vollständig monochromatisches Licht von der Frequenz $\nu_1$ zur Absorption bringen und die Moleküle in den betreffenden angeregten Zustand mit der Lebensdauer $\tau_1$ gelangen, würden wir also erwarten, infolge der beschränkten Lebensdauer dieses Zustandes anstatt einer unendlich scharf definierten Energie $E_1$ der Bruchstücke die Energieverteilung der Fig. 2 zu finden. Das Energieprinzip würde in diesem Falle nicht im Einzelfall, sondern nur statistisch erfüllt sein.

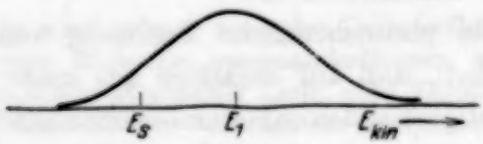


Fig. 2.

Schwierigkeiten in dieser Betrachtungsweise treten aber auf, wenn wir monochromatisches Licht einstrahlen, welchem nicht die Frequenz $\nu_1$, sondern eine z. B. etwas längerwellige, aber immer im Absorptionsbereich der verbreiterten Molekküllinie liegende Frequenz $\nu_s$ zukommt. Auf der einen Seite könnte man denken, daß das Molekül durch Licht von dieser Frequenz in denselben Zustand wie durch die Frequenz $\nu_1$ gebracht wird, der ja durch seine Quantenzahlen und durch seine Lebensdauer ($\tau_1$) charakterisiert ist; in diesem Falle hätten wir für die kinetische Energie der auseinanderfliegenden Bruchstücke des Moleküls wieder genau die Energiekurve der Fig. 2 zu erwarten. Diese Annahme würde aber zu einem Widerspruch zum Energieprinzip führen, weil wir denselben Endzustand, Geschwindigkeit und Elektronenkonfiguration der Molekülbruchstücke, das eine Mal mit der Energie $h\nu_1$, das andere Mal mit der kleineren Energie $h\nu_s$ erreicht haben. Die in Frage kommenden Verletzungen des Energieprinzips würden durchaus beträchtliche Größe erreichen können, da ja die Verbreiterung prädissoziierter Absorptionsbanden mitunter sehr groß ist. Die Betrachtungsweise, daß das Molekül durch jede der Absorptionsbande zugehörige Frequenz in einen stets identischen Zustand versetzt wird, ist aus diesem Grunde zu verwerfen.

Die nach Ablehnung dieses Gesichtspunktes nächstliegende Möglichkeit würde nun in der Auffassung bestehen, daß das Molekül durch die Frequenz $\nu_s$ nicht in einen in jeder Beziehung mit dem durch $\nu_1$ hervorgerufenen an-

geregten Zustand identischen Zustand gebracht wird, sondern in einen energetisch davon um den Betrag $\nu_1 - \nu_s$ verschiedenen Zustand, welcher aber in bezug auf seine charakteristischen Eigenschaften wie Lebensdauer und Quantenzahlen noch mit diesem übereinstimmen würde. Wenn man diese Deutung als reell betrachtet, würde man also annehmen, daß man nach Absorption der Frequenz $\nu_1$ eine Energieverteilung der auseinanderfliegenden Bruchstücke von der Form der Kurve 1 (Fig. 3), im Falle der Einstrahlung der Frequenz $\nu_s$ eine Energieverteilungskurve $s$ (Fig. 3) erhalten würde, also je eine durch die Breite $\Delta E \simeq h/\tau_1$ charakterisierte Verteilung, deren Schwerpunkt das eine Mal mit $\nu_1$, das andere Mal mit $\nu_s$ zusammenfallen würde.

Man sieht aber leicht, daß man auf diese Weise mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in Widerspruch kommt. Wenn wir nämlich der Reihe nach die verschiedenen Frequenzen, welche der Absorptionskurve in Fig. 1 entsprechen, mit gleicher Intensität einfallen lassen, so werden diese proportional den Ordinaten in der Fig. 1 (Absorptionskoeffizienten) absorbiert. Die dann zu erwartende Verteilungskurve für die Energie der auseinanderfliegenden Bruchstücke würde sich dann durch Superposition vieler Kurven vom Typus der Fig. 3 (Kurve 1 und Kurven $s$) ergeben. Da sich Kurve 1 der Fig. 3 bereits, wie oben ausgeführt, mit der Absorptionskurve der Fig. 1 genau deckt und die Kurven $\nu_s$, welche sich zu dieser Kurve addieren, ihre Maxima rechts und links von $\nu_1$ haben, würde die hiernach tatsächlich zu erwartende Energieverteilungskurve der Bruchstücke eine größere Breite als die Kurve der Fig. 1 besitzen müssen. Vollends unhaltbar wird die Situation, wenn wir dann (im Temperaturgleichgewicht) außer dem photochemisch bewirkten Zerfall der Moleküle auch deren Bildung aus den Bruchstücken unter Emission der verbreiterten Linie $\nu_1$ betrachten.

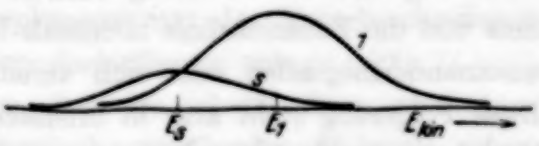


Fig. 3.

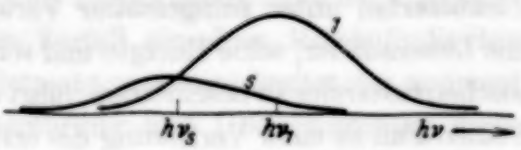


Fig. 4.

Werden nämlich die Bruchstücke mit der Energie $E_1$ (Fig. 2) zusammengeführt, so würde, da für den Emissionsprozeß die Zeit $\tau_1$ zur Verfügung steht, von diesen Molekülen eine Bande mit einer Frequenzverteilung entsprechend Kurve 1 (Fig. 4) erhalten. Wenn die Molekülbruchstücke

anstatt mit der Energie $E_1$ mit der Energie $E_s$ zusammengeführt werden, wäre in analoger Weise eine Frequenzverteilung entsprechend Kurve $s$ (Fig. 4) zu erwarten. Wäre jede einzelne Kurve $s$ der Fig. 4 unendlich scharf, so würde offenbar die tatsächlich zu beobachtende Intensitätsverteilung der emittierten Strahlung in ihrer Breite genau der Energieverteilung der zur Vereinigung gelangenden Molekülbruchstücke entsprechen. Da nun aber jede einzelne der Kurven $s$ von sich aus wieder verbreitert ist (Fig. 4), so erkennt man, daß die tatsächlich zu erwartende spektrale Verteilung im Wiedervereinigungsleuchten diffuser sein muß als die Verteilung der kinetischen Energie der zur Vereinigung gelangenden Bruchstücke. So hat also die Annahme, daß jeder einzelne Zerfallsprozeß oder Prozeß der Molekülbildung durch die Lebensdauer $\tau_1$ des angeregten Zustandes charakterisiert sei, der Reihe nach zur Folge, daß zuerst die Energieverteilung der auseinanderfliegenden Bruchstücke breiter als die Absorptionslinie und die Emissionslinie nochmals breiter als die Energieverteilung der auseinanderfliegenden oder sich vereinigenden Molekülbruchstücke wird. Diese Folgerung steht aber in offensichtlichem Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

Der Versuch, den im Anschluß an den Absorptionsprozeß erfolgenden Molekülzerfall unter sinngemäßer Verwendung der Annahme eines durch seine Lebensdauer, seine Energie und seine Quantenzahlen charakterisierten Zwischenzustandes zu beschreiben, führt also auf alle Fälle zu Widersprüchen, im einen Fall zu einer Verletzung des ersten, im anderen zu einer Verletzung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.

*Die einzige ohne Verletzung dieser Prinzipien mögliche Beschreibung des photochemischen Zerfalls im Prädissoziationsgebiet scheint daher das wesentliche Merkmal tragen zu müssen, daß auf die Annahme eines durch eine bestimmte Lebensdauer charakterisierten Zwischenzustandes verzichtet wird.* Vielmehr muß die Bestimmtheit der kinetischen Energie der Zerfallsprodukte der Energiebestimmtheit des für die Auslösung des photochemischen Vorganges eingestrahlten Lichtes genau entsprechen. Nach dieser Auffassung würde die gegenseitige Bedingtheit der Kurven in Fig. 1 und 2 in der folgenden Weise aufzufassen sein:

Bei Einstrahlung der unendlich scharfen Frequenz $\nu_1$ werden Molekülbruchstücke mit ebenfalls unendlich scharfer Energiebestimmtheit $E_1$ erhalten. Entsprechendes gilt für die Frequenz $\nu_s$ und die Energie $E_s$ (Fig. 1 und 2). Umgekehrt wird bei Zusammenführung der Molekülbruchstücke etwa mit der Energie $E_s$ eine unendlich scharfe Emissionslinie von der Frequenz $\nu_s$ erhalten. Die Kurven in Fig. 1 und 2 sind dann für jedes

unendlich scharf genommene Intervall genau reziprok und deshalb bleibt auch das Verhältnis der beiden Kurven in allen Einzelheiten im Temperaturgleichgewicht erhalten. Jeder Versuch aber, einer unendlich scharfen eingestrahlten Linie $\nu_s$ eine auch nur kleine zusätzliche Unbestimmtheit im zugehörigen $E_s$ entsprechen zu lassen, führt zu den in den vorigen Abschnitten dargestellten Widersprüchen.

Der oben gezogene Schluß, daß die Annahme eines Zwischenzustandes von bestimmter Lebensdauer $\tau_1$ für die Beschreibung des photochemischen Zerfalls von Molekülen unzulässig ist, mag auf der einen Seite überraschend erscheinen, indem von vielen Autoren die Deutung der Prädissoziation mit Hilfe von kurzlebigen angeregten Zuständen als durchweg befriedigend betrachtet wurde. Auf der anderen Seite aber hat der Fall so enge Parallelen mit anderen bekannten Feststellungen, daß er nichts prinzipiell Neues darstellt, sondern nur ein Beispiel ist, an welchem die von Bohr hervorgehobene Komplementarität der Naturbeschreibung durch Begriffe der Wellen- und Korpuskulartheorie zutage tritt.

Zunächst muß bemerkt werden, daß die scharfe Energiedefinition bei den Bruchstücken des photochemisch zerfallenden Moleküls sofort erklärt wird, wenn der Vorgang des Molekülzerfalls wellenmechanisch betrachtet wird, wobei dann allerdings die korpuskulare Seite des Vorganges, d. h. die Tatsache, daß es sich um Zerfall einzelner Molekülindividuen handelt, verloren geht. Bei dieser Betrachtungsweise besitzt der angeregte Zustand infolge von Entartung (Berührung und Überschneidung zweier zu verschiedenen Elektronenkonfigurationen gehörender Potentialkurven) ein in gewissen Grenzen kontinuierliches Eigenwertspektrum mit Übergangswahrscheinlichkeiten, welche der Absorptionskurve der Fig. 1 entsprechen. Des weiteren ist die Reaktion des Moleküls mit der einfallenden Lichtwelle (einschließlich Lichtzerstreuung in Form von Resonanz oder Fluoreszenz und Emission von Materiewellen, welche den Zersetzungsvorgang ergeben) als Interferenz mit dem als Materiewelle zu betrachtenden Molekül aufzufassen. Es ist dann nicht erstaunlich, daß sowohl das emittierte Resonanz- oder Fluoreszenzlicht als auch die auseinanderfliegenden Bruchstücke des Moleküls eine Energiedefinition aufweisen, deren Genauigkeit exakt mit der der einfallenden Lichtwelle übereinstimmt. Der ganze Interferenzvorgang erstreckt sich ja über eine Zeit $\tau_2$, welche zur Energiebestimmtheit der einfallenden Lichtwelle und nicht zu irgendwelchen Eigenschaften des stationären Zustandes in Beziehung steht.

Die Verhältnisse hier bei der photochemischen Zersetzung von Molekülen liegen offenbar ähnlich wie bei der Auslösung von Resonanzstrahlung

etwa im Natriumdampf: Wenn Natriumdampf in solcher Verdünnung, daß die Atome sich in den in Frage stehenden Zeiten nicht gegenseitig beeinflussen können, mit monochromatischem Licht, das dem Bereich der *D*-Linien angehört, aber größere Schärfe als die *D*-Linie besitzt, bestrahlt wird, wird als Streulicht nicht eine Strahlung von Breite und Lage der *D*-Linien, sondern eine Sekundärstrahlung von genau der Breite und Lage der eingestrahlten Linie erhalten (die erzwungene Schwingung hat genau dieselbe Frequenz wie die erregende Strahlung). In diesem Falle entspricht also ebenfalls die von den Natriumatomen emittierte Strahlung in bezug auf Energieverteilung und Breite nicht dem Energieinhalt und der Lebensdauer eines angeregten Zustandes, sondern der Beschaffenheit der eingestrahlten Lichtwelle. Auch in diesem Falle würde die wellenmechanische Betrachtung des Vorganges in ähnlicher Weise durchzuführen sein wie im obigen Falle der photochemischen Zersetzung. Ein besonderer Zug des photochemischen Zerfalls gegenüber der Resonanzfluoreszenz liegt allerdings darin, daß das Na-Atom während des ganzen Vorganges tatsächlich als Na-Atom vorhanden ist, während das photochemisch zerfallende Molekül, wenn es absorbiert, nur während der kurzen Zeit $\tau_1$ bestehen soll.

Die ganze Betrachtungsweise und der durchgeführte Vergleich zeigen offenbar, daß die Aussage, ein Molekül oder Atom werde durch eingestrahltes Licht in einen stationären Zustand hinübergeführt, als ein der Wellenbeschreibung fremdes, gewissermaßen korpuskulares Element zu betrachten ist. In der Tat gibt die Betrachtung der erzwungenen Schwingung im Na-Atom keinerlei Anlaß, von einem Übergang in einen angeregten stationären Zustand zu sprechen. Deshalb gehen offenbar die bei der Betrachtung des photochemischen Zerfalls hergeleiteten Widersprüche in keinerlei Weise hinaus über die bekannte Verneinung der Möglichkeit einer gleichzeitigen Verwendung von Begriffen der Wellentheorie und Korpuskulartheorie für die Beschreibung atomarer und molekularer Vorgänge. Das Merkwürdige an dem hier diskutierten Sachverhalt besteht nur in der Art und in dem Umfang, in welchem diese Verneinung auszusprechen ist.

Wenn wir der Behauptung, das Molekül komme durch Lichtabsorption in einen Zustand mit bestimmter Lebensdauer $\tau_1$, einen Sinn beimessen wollen, so ist dieser Sinn einzuschränken. Wir erklären die Verbreiterung der Banden und das Aufhören der Fluoreszenz im Prädissoziationsgebiet, müssen aber hinzufügen, daß die Energiedefiniertheit der ausgesandten Strahlung oder der entstehenden Zersetzungsprodukte in den einzelnen Fällen nicht etwa mit der Lebensdauer $\tau_1$ in Zusammenhang gebracht

werden darf, sondern *daß der Prozeß des Molekülzerfalls einer weitaus größeren Energiedefiniertheit fähig ist, als wir ihm auf Grund seiner zeitlichen Begrenztheit zutrauen würden.* Der Zerfallsprozeß beansprucht eine Zeit $\tau_1$ (deren Lage innerhalb der durch die Definiertheit des einfallenden Lichtes bestimmten Zeit $\tau_2$ wir allerdings nicht angeben können), und zwar in solcher Weise, daß die beim Zerfallsprozeß auftretende Energie viel exakter definiert ist, als es der vom Prozeß in Anspruch genommenen Dauer $\tau_1$ entsprechen würde. Dem auf Grund wohlbegründeter Betrachtungen sich in einem Zeitintervall $\tau_1$ abspielenden Vorgang kann eine gewissermaßen heimliche Bestimmtheit mit Bezug auf die Energie zukommen; und umgekehrt: Der Zerfallsprozeß, der eine sehr große Energiebestimmtheit besitzt, spielt sich effektiv in einer sehr kurzen Zeit ab, trägt also, ebenfalls gewissermaßen heimlich, Zeitbestimmungsmerkmale, die auf Grund der Energiebestimmtheit nicht zu erwarten wären. Es sind dies Feststellungen, die für die Frage nach den Grenzen der Gültigkeit von Kausalzusammenhängen von Interesse sind. Es kann nämlich darauf hingewiesen werden, daß der Fall der photochemischen Molekülzerlegung in dieser Hinsicht keineswegs vereinzelt dasteht. Von Weisskopf[1]) ist in einer Betrachtung, die mit der unsrigen viel Gemeinsames hat, darauf hingewiesen worden, daß beim Übergang aus einem stark angeregten Zustand über einen Zwischenzustand in den Grundzustand für die Energiedefiniertheit der Summe $h(\nu_1 + \nu_2)$ der nacheinander ausgesandten Strahlungen nur die Lebensdauer des obersten angeregten Zustandes maßgebend sein kann, daß also die Eigenschaften des Zwischenzustandes, ähnlich wie bei unserem photochemischen Zerfall, herausfallen. Wir können sogar sagen, daß auch die Eigenschaften des obersten angeregten Zustandes herausfallen, wenn wir jenen Zustand etwa durch Licht von bestimmter Frequenz herbeigeführt haben, und *daß wir überhaupt ein Atom, das eine gemäß seiner Lebensdauer unbestimmte Frequenz aussendet, nur dann erhalten können, wenn wir darauf verzichten, zu fragen, durch welche Mittel* (monochromatisches Licht, Stöße bestimmter Energie usw.) *es in den betreffenden angeregten Zustand gebracht wurde.*

Ganz ähnlich wie mit anderen Begriffen aus dem Gebiete der Quantentheorie handelt es sich hier offenbar um eine begriffliche Schwierigkeit mit Bezug auf das, was man sich unter einem stationären Zustand vorstellen soll. Man muß sich ja fragen, was für einen Sinn es (z. B. beim photochemischen Zerfall) haben soll, stationäre Zustände mit Lebensdauern $\tau_1$

[1]) V. Weisskopf, Phys. ZS. **34**, 1, 1933.

anzunehmen, wenn die Annahme nur die Breite der Absorptionslinien erklärt, aber doch bei Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Molekül und Lichtwelle an entscheidender Stelle wieder aufgegeben werden muß. Auf jeden Fall zeigt die Betrachtung, daß die gegenwärtige Beschreibung der Prädissoziation mit Hilfe von kurzlebigen angeregten Zuständen als eine in sich widerspruchsvolle Lösung betrachtet werden muß, denn sie führt zu der Aussage: Das Molekül kommt in einen Zustand mit der kurzen Lebensdauer $\tau_1$, aber die Energie der zerfallenden Teile hat doch eine Bestimmtheit, die einer beliebig viel längeren Dauer $\tau_2$ entsprechen würde.

# Ein wellenmechanisches Modell des Neutrons.

Von **Siegfried Flügge** in Göttingen.

(Eingegangen am 28. Januar 1933.)

Es wird gezeigt, daß durch eine Auflockerung der Randbedingungen (Zulassung einer Singularität im Mittelpunkt) die Diracschen Gleichungen des Zweikörperproblems eine zusätzliche Eigenlösung erhalten, die dem Neutron entspricht. Die prinzipiellen Schwierigkeiten wellenmechanischer Neutronenmodelle werden kurz besprochen.

Die Wechselwirkung zwischen Proton und Elektron wird bekanntlich vollständig beschrieben durch die Diracschen Gleichungen des Keplerproblems im Coulombfelde. Die hierdurch bestimmten Eigenwerte enthalten nicht den Fall, wo Proton und Elektron sich auf Kerndimensionen einander nähern, vielmehr ist das niedrigste Energieniveau der Zustand $1\,s$ mit $E = -13{,}5$ Volt. Es läßt sich jedoch zeigen, daß man durch eine Erweiterung der Anzahl der zur Konkurrenz zugelassenen Eigenfunktionen tatsächlich den Fall des Neutrons mit erhalten kann. Diese Erweiterung besteht darin, daß wir auf die Regularität der Lösung im Punkte $r = 0$ verzichten.

*§ 1.* Man setzt den Radialteil der Eigenfunktionen der Diracschen Gleichungen bekanntlich in der Form an[1])

$$\psi_r = e^{-r/a}\, r^{s_0} \sum_s b_s r^s \tag{1}$$

und geht zur Bestimmung der Eigenwerte so vor, daß man in der Umgebung der Stelle $r = 0$ die Gleichungen mit der asymptotischen Funktion

$$\psi_r = e^{-r/a}\, r^{s_0}$$

zu befriedigen sucht. Man erhält dann zwei Lösungen für $s_0$ (das ist der springende Punkt), nämlich

$$s_0 = \pm \sqrt{k^2 - \alpha^2}. \tag{2}$$

Endlich fordert man noch, daß die Reihenentwicklung in (1) bei einem höchsten Exponenten abbricht, $s = n_r$. Die radiale Quantenzahl ist daher per definitionem nur der Werte $n_r = 0, 1, 2, 3 \ldots$ fähig.

---

[1]) Vgl. etwa G. Rumer, Der gegenwärtige Stand der Diracschen Theorie des Elektrons. Phys. ZS. **32**, 601, 1931.

Grundlegend wichtig ist nun, daß man von den beiden Werten für $s_0$ nur den positiven

$$s_0 = +\sqrt{k^2 - \alpha^2} \tag{2a}$$

zuläßt, während man

$$s_0 = -\sqrt{k^2 - \alpha^2} \tag{2b}$$

ausschließt, da es zu keiner Eigenlösung führt, die die gestellte Regularitätsbedingung befriedigt.

*§ 2.* Wir wollen versuchsweise auch das negative Vorzeichen zulassen und nachher zeigen, daß dadurch nur die Regularität an der Stelle $r = 0$ aufgehoben wird. Für die Eigenwerte hat man, wenn

$$W = mc^2 + E \tag{3}$$

die Gesamtenergie des Elektrons bedeutet,

$$\frac{W}{mc^2} = \left(1 + \frac{\alpha^2}{(n_r + s_0)^2}\right)^{-1/2}. \tag{4}$$

Wir können nun entwickeln

$$s_0 = \pm k\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{k}\right).$$

Setzen wir noch in etwas erweiterter Bedeutung

$$n = n_r \pm k, \tag{5}$$

so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden:

1. $n \neq 0$.

$$\frac{W}{mc^2} = \left(1 + \frac{\alpha^2}{\left(n \mp \frac{\alpha^2}{2k}\right)^2}\right)^{-1/2}, \tag{6a}$$

wobei $n$ groß ist gegen $\alpha^2/2k$. Die Entwicklung ergibt die übliche Feinstrukturformel:

$$E = -\frac{\alpha^2}{2} mc^2 \frac{1}{n^2}\left(1 - \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{3}{4} \mp \frac{n}{k}\right)\right). \tag{6b}$$

Man erkennt aus (6a) und (6b), daß man für gleiches $n$ bei verschiedenen Vorzeichen von $k$ unter Berücksichtigung von (5) denselben Eigenwert erhält. In den Termen des Wasserstoffs tritt also keinerlei Änderung auf. Für den Wert $n = 1$ hat man z. B. den zu verschiedenen radialen Quantenzahlen gehörigen Eigenwert im Grundzustand:

mit $n = n_r + k$ hat man $n_r = 0,\ k = 1,$
mit $n = n_r - k$ hat man $n_r = 2,\ k = 1.$

Da hier $k$ und $n$ denselben Wert haben, tritt eine Verletzung der Auswahlregeln nicht ein.

2. $n = 0$. Dieser Fall, der ohne die relativistische Korrektur auf $E = -\infty$ führt, muß ein Energieniveau von ganz anderer Größenordnung ergeben. Es wird

$$\frac{W}{m c^2} = \left(1 + \frac{\alpha^2}{\left(\frac{\alpha^2}{2k}\right)^2}\right)^{-1/2}$$

Der Vorzeichenunterschied von (5) fällt hier weg, und man erhält nur noch je eine Eigenfunktion statt je zweier zu (6) gehöriger. Der Eigenwert lautet (mit $k = 1$):

$$E = -mc^2\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \approx -mc^2, \tag{7}$$

d. h. etwa die Ruhenergie des Elektrons. Das liefert eine Bindungsfestigkeit des Neutrons von

$$E = -0{,}51 \cdot 10^6 \text{ Volt}. \tag{8}$$

Das ist die von anderer Seite geforderte Größenordnung. Einen noch größeren Wert als $mc^2$ kann unsere Methode grundsätzlich nicht liefern, da dann die Gesamtenergie des Elektrons negativ würde.

*§ 3.* Die Eigenfunktionen des Neutrons kann man hiernach ohne Schwierigkeit ausrechnen. Sie unterscheiden sich allein im radialen Teil von denen des Zustandes 1 $s$, da an der Winkelseparation nichts geändert ist und das Neutron dem Zustand 0 $s$ entspricht. Der radiale Teil wird etwas geändert. Für die Reihe $\sum_s b_s r^s$ in (1) hat man bekanntlich eine geeignete Linearkombination der Laguerreschen Polynome

$$L\left(-n_r,\, 2s_0 + 1,\, 2\frac{r}{a}\right) \quad \text{und} \quad L\left(-n_r + 1,\, 2s_0 + 1,\, 2\frac{r}{a}\right)$$

einzuführen. Dabei bedeutet

$$L(a, b, x) = 1 + \frac{x}{1!}\frac{a}{b} + \frac{x^2}{2!}\frac{a(a+1)}{b(b+1)} + \cdots$$

Wegen $n = 0$ und $k = 1$ hat man für das Neutron $n_r = 1$, für $s_0$ den negativen Wert, also $s_0 \approx -1$ einzuführen. Dann entsteht:

$$L(-1, -1, 2r/a) \quad \text{und} \quad L(0, -1, 2r/a).$$

Die zweite Funktion wird $= 1$, während die erste in der hier angeschriebenen Näherung $= e^{+2r/a}$ wird. Die gesamte radiale Eigenfunktion geht demnach wegen (1) für $r = \infty$ nicht mehr gegen Null, vorausgesetzt, daß wir

nicht die Normierungsfaktoren dieser Partiallösung verschwinden lassen. Es bleibt nur die andere Partiallösung übrig (= 1). Der Fall liegt hier ganz ähnlich wie beim 1 $s$-Zustand, wo die erste Eigenfunktion $L(0, 3, 2r/a)$ abbricht und die andere $L(1, 3, 2r/a)$ auf eine unendliche Reihe führt und deshalb nicht brauchbar ist. Wir haben also für alle vier Eigenfunktionen des Neutrons den radialen Anteil $\frac{1}{r} e^{-r/a}$ zu setzen. Die vollständigen, auf 1 normierten Eigenfunktionen lauten:

$$\psi_1 = \frac{\alpha}{2}\sqrt{mc/h}\,\frac{1}{r}\,e^{-r/a_0},$$

$$\psi_2 = 0,$$

$$\psi_3 = -\sqrt{mc/h}\,\frac{1}{r}\,e^{-r/a_0}\cos\vartheta,$$

$$\psi_4 = -\sqrt{mc/h}\,\frac{1}{r}\,e^{-r/a_0}\sin\vartheta\, e^{i\varphi},$$

mit $$a_0 = h/2\pi mc.$$

*§ 4.* Dies Modell stellt offenbar die einzige Möglichkeit dar, das Problem des Neutrons auf Grund der Wellenmechanik zu lösen. Es gibt größenordnungsmäßig die richtige Bindungsenergie, und eine einfache Rechnung zeigt, daß auch die Matrixelemente der Übergangswahrscheinlichkeit 1 $s \to 0\,s$ verschwinden, so daß ohne eine äußere Störung kein Wasserstoffatom in ein Neutron übergehen kann. Dagegen zeigt das Modell in zwei wichtigen Punkten sehr charakteristische Abweichungen von der Wirklichkeit:

1. Über den Spin wird allein durch die Azimutalquantenzahl $k$ eine Aussage gemacht, und zwar bedeutet ganzzahliges $k$, daß das Elektron einen Spin besitzt. Diese Voraussetzung haben wir hier gemacht. Das hierdurch beschriebene Neutron genügt also nicht der Fermistatistik, wie man es wegen der Stickstoffkerne fordern muß. Hierin liegt die Schwäche dieses wie jedes Modells für ein Neutron, das das Neutron als zusammengesetztes Gebilde nach der Quantenmechanik behandelt. Der Verlust des Elektronenspins bei der Bindung im Neutron kann durch eine solche Vorstellung nicht erfaßt werden.

2. Die in unseren Formeln auftretende Konstante $a$, welche den Radius des Modells bestimmt, ist

$$a = \frac{h}{2\pi}\,\frac{1}{\sqrt{m^2c^2 - \frac{W^2}{c^2}}}. \tag{9}$$

Für $W \approx mc^2$, also für die Wasserstoffterme, liefert dies genau die Bohrschen Bahnradien. Im Falle des Neutrons dagegen erhält man

$$a = \frac{h}{2\pi mc} = 3{,}86 \cdot 10^{-11}\,\text{cm}, \tag{10}$$

also zwei Zehnerpotenzen zu viel. Diese Schwierigkeit ist insofern charakteristisch, weil Gleichung (10), in der Form

$$a \cdot (mc) = h/2\pi$$

geschrieben, eine Ungenauigkeitsrelation darstellt. Sie besagt: Der Radius eines aus Proton und Elektron zusammengesetzten Systems ist mit einer um so kleineren Ungenauigkeit behaftet, je größer der Impuls ist; das Minimum der Ungenauigkeit liegt jedoch noch wesentlich über Kerndimensionen. Auf dieselbe Schwierigkeit stieß auch Heisenberg[1]); in beiden Fällen ist die Diskrepanz durch den Faktor $1/\alpha = 137$ gegeben, wie man leicht daraus erkennt, daß der Bohrsche Radius sich durch den des Neutrons in der Form

$$a_n = \frac{n}{\alpha} \cdot a_{\text{Neutron}}$$

ausdrücken läßt.

*Zusammenfassung.* Es wird durch eine geeignete Erweiterung der Mannigfaltigkeit der Lösungen ein wellenmechanisches Modell des Neutrons konstruiert und die wichtigsten prinzipiellen Schwierigkeiten von Neutronenmodellen kurz besprochen.

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **78**, 161, 1932. Er berechnet umgekehrt $a$, schließt auf die Energie und findet dort die Diskrepanz.

# Zur korrespondenzmäßigen Theorie der Linienbreite.

Von **H. Casimir** in Zürich.

(Eingegangen am 23. Januar 1933.)

**Die bekannten Ergebnisse über die Strahlungsdämpfung und die natürliche Linienbreite werden mit Hilfe der Heisenbergschen Methode abgeleitet. Nach demselben Verfahren läßt sich die natürliche Breite einer Ramanlinie berechnen.**

Eine eingehende Behandlung der Dämpfung und der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Strahlungstheorie wurde von Weisskopf und Wigner[1]) gegeben. Im folgenden werden wir auf dieses Problem die sogenannte Heisenbergsche Methode anwenden. Bei diesem Verfahren rechnet man mit den (nicht-vertauschbaren) Amplituden der elektromagnetischen Potentiale, nicht mit den Matrixelementen dieser Größen; von den Vertauschungsrelationen wird dabei erst bei der Deutung des Endresultats Gebrauch gemacht. Weiter wird die Ausstrahlung eines atomaren Systems mit Hilfe der Maxwellgleichungen aus der Strom- und Ladungsverteilung berechnet. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß es die Beziehung zu den zum ersten Male von Klein[2]) angegebenen Vorschriften zur korrespondenzmäßigen Behandlung der Strahlungsvorgänge klar hervortreten läßt.

In einem im Druck befindlichen Handbuchartikel von W. Pauli wird eine präzise Formulierung der Kleinschen Regeln gegeben und der Zusammenhang mit der Heisenbergschen Methode besonders hervorgehoben. Die dort gegebene Darstellung bildet die Grundlage für die folgenden Rechnungen.

Mit demselben Gegenstand befaßt sich auch eine Arbeit von Rosenfeld[3]). Wie weiter unten ausgeführt, sind seine Betrachtungen aber nicht ganz korrekt.

§ 1. Das Strahlungsfeld wird in üblicher Weise beschrieben durch ein Vektorpotential $\vec{A}$, das zerlegt wird in ebene Wellen, die einer periodischen Randbedingung, mit Periode $L$, genügen:

$$\vec{A} = \sum_{r,\lambda} \mu_r \vec{e}_{r,\lambda} \left[ b_{r,\lambda}\, e^{i(\nu_r t - \vec{k}_r \vec{x})} + b^{+}_{r,\lambda}\, e^{-i(\nu_r t - \vec{k}_r \vec{x})} \right], \qquad (1)$$

---

[1]) V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930; **65**, 18, 1930.
[2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927.
[3]) L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **71**, 273, 1931.

wo $b_{r,\lambda}$ und $b^{\dagger}_{r,\lambda}$ vorläufig $c$-Zahlen sind. Der Normierungsfaktor $\mu_r$ wird so gewählt, daß $b_{r,\lambda}\, b^{\dagger}_{r,\lambda}$ gleich der Zahl der $r, \lambda$-Quanten im Elementarvolumen $L^3$ ist, also

$$\mu_r = \sqrt{\frac{h}{2L^3}} \cdot \frac{c}{\sqrt{\nu_r}}.$$

(Wir verwenden Heavisideeinheiten; $h$ = Plancksche Konstante/$2\pi$; $\nu$ Kreisfrequenz; $r$ numeriert die Frequenzen und Fortschreitungsrichtungen, $\lambda = 1, 2$ die zugehörige Polarisationsrichtung; $\vec{e}_{r,\lambda}$ Einheitsvektor $\perp \vec{k}_r$). Die Zahl der Wellen mit Fortschreitungsrichtung innerhalb eines räumlichen Winkels $\mathrm{d}\Omega$ und mit Frequenz zwischen $\nu$ und $\nu + \mathrm{d}\nu$ ist

$$\frac{2}{c^3}\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \nu^2\, \mathrm{d}\nu\, \mathrm{d}\Omega;$$

bei kontinuierlicher Verteilung der Strahlungsenergie gilt:

$$b_{r,\lambda}\, b^{\dagger}_{r,\lambda} = \varrho(\nu)\, \frac{\pi^2 c^3}{h\, \nu^3}.$$

Es sei jetzt ein Atom gegeben, das bei Abwesenheit der Strahlung beschrieben wird durch eine Hamiltonfunktion $H_0$ mit Eigenwerten $E_n = h\nu_n$ und (zeitunabhängige) Eigenfunktionen $\Phi_n$. Machen wir für die Wellenfunktionen des von der Strahlung gestörten Systems den Ansatz

$$\psi = \sum c_n(t)\, \Phi_n = \sum a_n(t)\, e^{-i\nu_n t}\, \Phi_n,$$

so folgt für die $a_n$ die Gleichung:

$$\dot{a}_n = \frac{1}{ih} \sum_m \sum_{r,\lambda} \mu_r \left[ b_{r,\lambda} \left(\vec{e}_{r,\lambda}\, \vec{A}_{r,nm}\right) e^{i\nu_r t} + b^{\dagger}_{r,\lambda} \left(\vec{e}_{r,\lambda}\, \vec{A}^{\dagger}_{r,nm}\right) e^{-i\nu_r t} \right] \cdot e^{i\nu_{nm} t}\, a_m \quad (2)$$

mit

$$\nu_{nm} = \nu_n - \nu_m,$$

$$\vec{A}_{r,nm} = \int e^{-i\vec{k}_r \vec{x}}\, \vec{s}_{nm}(\vec{x})\, \mathrm{d}V, \quad \vec{A}^{\dagger}_{r,nm} = \int e^{+i\vec{k}_r \vec{x}}\, \vec{s}_{nm}(\vec{x})\, \mathrm{d}V,$$

wo $\vec{s}_{nm}(\vec{x})$ der Stromvektor ist. Für Wellen, deren Wellenlänge groß gegen die Atomdimensionen ist, gilt

$$\vec{A}_{r,nm} = \vec{A}^{\dagger}_{r,nm} = i\, \nu_{nm}\, \vec{D}^{(0)}_{nm}. \quad (3)$$

wo $\vec{D}^{(0)}_{nm}$ das Matrixelement (in bezug auf die $\Phi_n$) des Dipolmoments ist.

Dieselbe Störungsgleichung gilt nun auch in der Diracschen Strahlungstheorie. Die $\mathfrak{a}_n$ sind dann aber keine $c$-Zahlen, sondern „Vektoren" mit Komponenten $\mathfrak{a}_n(\ldots, N_{s,\lambda}, \ldots, N_{r,\mu}, \ldots)$, wo $N_{s,\lambda}$ die Zahl der Licht-

quanten einer bestimmten Frequenz und Polarisation angibt. Die $b_{r,\lambda}$, $b^{\dagger}_{r,\lambda}$ sind jetzt Matrizes mit folgenden von Null verschiedenen Matrixelementen:

$$(\ldots, N_{r,\lambda}+1, \ldots |b_{r,\lambda}| \ldots, N_{r,\lambda}, \ldots) = \sqrt{(N_{r,\lambda}+1)},$$
$$(\ldots, N_{r,\lambda}-1, \ldots |b^{\dagger}_{r,\lambda}| \ldots, N_{r,\lambda}, \ldots) = \sqrt{N_{r,\lambda}}.$$

Die Matrix $b_{r,\lambda}\, b^{\dagger}_{r,\lambda}$ hat die Eigenwerte 0, 1, 2, ... und bestimmt die Zahl der Lichtquanten der Sorte $r, \lambda$. Die $b_{r,\lambda}$ genügen den Vertauschungsrelationen:

$$b^{\dagger}_{r,\lambda}\, b_{r,\lambda} - b_{r,\lambda}\, b^{\dagger}_{r,\lambda} = 1. \tag{4}$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Atom im Zustand $n$ anzutreffen, ist noch immer gleich $(\mathfrak{a}^{*}_{n}\, \mathfrak{a}_{n})$, wenn wir darunter jetzt das Skalarprodukt verstehen:

$$(\mathfrak{a}^{*}_{n}\, \mathfrak{a}_{n}) = \sum_{\ldots N_{s,\mu}, N_{r,\lambda} \ldots} a^{*}_{n}(\ldots, N_{s,\mu}, \ldots, N_{r,\lambda}, \ldots)\, a_{n}(\ldots, N_{s,\mu}, \ldots, N_{r,\lambda}, \ldots).$$

Es sei nun

$$\mathfrak{a}_{m}(t) = \sum_{n} U_{mn}(t)\, \mathfrak{a}_{n}(0)$$

eine Lösung von (2), also

$$\mathfrak{c}_{m}(t) = \sum T_{mn}(t)\, \mathfrak{c}_{n}(0),$$

mit

$$T_{mn} = e^{-i\nu_{n}t}\, U_{mn}(t),$$

wo $U_{mn}$ bzw. $T_{mn}$ eine Matrix in bezug auf die Lichtquantenzahlen ist. Gehört zu irgendeiner Größe $F$ zur Zeit $t = 0$ die Matrix $F^{(0)}_{nm}$, so ist

$$F_{ab}(t) = \sum_{r,s} (T_{ra})^{\dagger}\, F^{(0)}_{rs}\, T_{sb}, \tag{5}$$

wo $(T_{ra})^{\dagger}$ das konjugierte, in bezug auf die Lichtquantenzahlen transponierte, von $T_{ra}$ ist. Die so berechneten Matrizen $||F_{ab}(t)||$ genügen dann den quantenmechanischen Bewegungsgleichungen.

Um nun die Ausstrahlung zu bestimmen, pflegt man in der Diracschen Theorie die „Komponenten" $a_{n}(\ldots, N_{r,\lambda}, \ldots)$ zu berechnen, oder, was auf dasselbe hinausläuft, man verwendet die Gleichung (5) für $F = (b_{r,\lambda}\, b^{\dagger}_{r,\lambda})$.

Man kann aber, wie von Heisenberg hervorgehoben wurde, die Strahlung des Atoms auch aus den Matrizen der Strom- und Ladungsverteilung mit Hilfe der retardierten Potentiale berechnen, weil die (nichtvertauschbaren) quantenmechanischen Feldstärken den Maxwellgleichungen genügen. Man gelangt in dieser Weise zu Feldmatrizen $\vec{E}_{mn}(\vec{x})$ bzw. $\vec{H}_{mn}(\vec{x})$. In großen Entfernungen vom Atom sind $\vec{E}$ und $\vec{H}$ transversal — d. h. die Komponenten in Richtung der Verbindungslinie mit dem Atom

sind 0 — und nehmen umgekehrt proportional dem Abstand zum Atom ab. Wir interessieren uns hier nur für diese in der Wellenzone gültigen Ausdrücke für $\vec{E}$ und $\vec{H}$, weil nur sie die Ausstrahlung bestimmen.

Um den Erwartungswert des Poyntingvektors (oder der Energiedichte) an einer bestimmten Stelle zu berechnen, hat man zuerst die Feldgrößen in zeitliche Fourierkomponenten zu zerlegen:

$$\left.\begin{aligned}\vec{E}_{nm}(x,t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}\nu\, \vec{E}^+_{nm}(\vec{x},\nu)\, e^{i\nu t} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}\nu\, \vec{E}^-_{nm}(\vec{x},\nu)\, e^{-i\nu t}\\ &= \vec{E}^+_{nm}(\vec{x},t) + \vec{E}^-_{nm}(\vec{x},t).\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

In Übereinstimmung mit der Regel, daß $bb^\dagger$ die Zahl der Lichtquanten angibt, hat man jetzt an Stelle des klassischen $[\vec{E}\cdot\vec{H}]$ in der Quantentheorie $2[\vec{E}^+\cdot\vec{H}^-]$ an Stelle von $\vec{E}^2$, $2\vec{E}^+$, $\vec{E}^-$ usw. zu setzen.

Wir wollen uns im folgenden auf den Fall beschränken, daß die Wellenlänge der emittierten Strahlung groß ist im Vergleich zu den Atomdimensionen. Es hängt dann die Ausstrahlung nur von dem Dipolmoment $\vec{D}_{nm}(t)$ des Atoms ab. Nehmen wir — wie dies in der Störungstheorie üblich ist — an, daß das Atom erst zur Zeit $t = 0$ zu strahlen anfängt und vorher gar nicht „mit dem Äther gekoppelt" ist, so hat man für $t < 0$ $\vec{D}_{nm}(t) = 0$ zu setzen. Wir zerlegen dieses Dipolmoment in Fourierkomponenten:

$$\left.\begin{aligned}\vec{D}_{nm}(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}\nu\, \vec{D}^+_{nm}(\nu)\, e^{i\nu t} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}\nu\, \vec{D}^-_{nm}(\nu)\, e^{-i\nu t}\\ &= \vec{D}^+_{nm} + \vec{D}^-_{nm},\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

wo also

$$\vec{D}^+_{nm}(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty \vec{D}_{nm}(t)\, e^{-i\nu t}\,\mathrm{d}t.$$

Es bestimmt dann $\sum_m 2\vec{D}^+_{nm}(\nu)\,\vec{D}^-_{mn}(\nu) = J_n(\nu)$ die Intensität der Strahlung von der Frequenz $\nu$, die ausgestrahlt wird von einem Atom, das sich zur Zeit $t = 0$ im Zustand $n$ befindet.

Vernachlässigt man die Einwirkung der Strahlung auf das Atom, so ist $U_{mn} = \delta_{mn}$, $T_{mn} = e^{-i\nu_m t}\,\delta_{mn}$ und folglich:

$$\vec{D}_{mn}(t) = e^{i(\nu_m - \nu_n)t}\,\vec{D}^{(0)}_{mn}.$$

Man gelangt also zu den bekannten Ausdrücken für das Dipolmoment eines strahlenden Atoms. Die Vorschrift, daß $2\vec{D}^+\vec{D}^-$ und nicht $(\vec{D}^+ + \vec{D}^-)(\vec{D}^+ + \vec{D}^-)$ die Ausstrahlung bestimmt, sorgt dafür, daß ein Atom im Grundzustand nicht strahlt.

§ 2. Wir wollen die oben skizzierte Methode auf das Dämpfungsproblem anwenden. Obwohl wir dabei deutlichkeitshalber auch manchmal die „Komponentenschreibweise" heranziehen werden, beruhen unsere Betrachtungen im wesentlichen doch nur auf der Regel, daß $2D^+D^-$ die Ausstrahlung bestimmt, und auf den Vertauschungsrelationen für die $b_{r,\lambda}$ und $b^\dagger_{r,\lambda}$. Gerade diese Regeln können nun als die genaue mathematische Fassung der „Korrespondenzvorschriften" betrachtet werden und insofern könnte man von einer korrespondenzmäßigen Theorie der Dämpfung sprechen.

Wir betrachten zuerst ein Atom, das sich zur Zeit $t = 0$ im ersten angeregten Zustand befindet. Zur Zeit $t = 0$ soll keine Strahlung da sein[1]). Wir machen die Annahme, daß während des ganzen Prozesses

$$(b_{r,\lambda}\, b^\dagger_{r,\lambda})\, \boldsymbol{a}_1 = 0 \qquad \text{für alle } r, \lambda$$

also auch

$$b^\dagger_{r,\lambda}\ \boldsymbol{a}_1 = 0 \qquad \text{für alle } r, \lambda \tag{8}$$

[In Komponenten heißt das, daß nur $a_1(0, 0, 0, 0, \ldots; t)$ von 0 verschieden ist.] Die $\boldsymbol{a}_n$ mit $n > 1$ ziehen wir nicht in Betracht. Weiter werden wir nur die $\nu_r$ in der Nähe von $\nu_{10}$ berücksichtigen. Es wird angenommen, daß die zu $\nu_{10}$ gehörige Wellenlänge groß ist gegen die Atomdimensionen, so daß wir (3) anwenden dürfen. $\boldsymbol{a}_1$ wird eine langsam veränderliche Funktion der Zeit sein. Schreibt man

$$\boldsymbol{a}_1 = \int d\omega\, e^{i\omega t}\, \boldsymbol{f}(\omega),$$

so ist auch $b^\dagger_{r,\lambda}\, \boldsymbol{f}(\omega) = 0$ für alle $r$, $\lambda$; langsam veränderlich heißt: $\boldsymbol{f}(\omega)$ ist nur für solche $\omega$ merklich von 0 verschieden, die klein gegen die Atomfrequenzen sind. Es ist

$$\boldsymbol{a}_0 = \frac{1}{ih}\,(-i\nu_{10}) \sum_{r,\lambda} \mu_r\, (\vec{e}_{r,\lambda}\vec{D}_{01})\, e^{-i\nu_{10}t} \left\{ b_{r,\lambda}\, e^{i\nu_r t} + b^\dagger_{r,\lambda}\, e^{-i\nu_r t} \right\} \boldsymbol{a}_1 ,$$

[1]) Die Rechnung für den Fall, daß im Anfangszustand auch noch ein Strahlungsfeld mit Energiedichte $\varrho(\nu)$ da ist, läßt sich in vollkommen analoger Weise durchführen.

also

$$a_0(t) = -\frac{\nu_{10}}{h}\sum_{r,\lambda}\mu_r\,(\vec{e}_{r,\lambda}\vec{D}_{01})\int d\omega\left\{b_{r,\lambda}\frac{e^{i(\nu_r-\nu_{10}+\omega)t}-1}{i(\nu_r-\nu_{10}+\omega)}\right.$$
$$\left.+\,b^{+}_{r,\lambda}\frac{e^{-i(\nu_r+\nu_{10}-\omega)t}-1}{-i(\nu_r+\nu_{10}-\omega)}\right\}\cdot f(\omega).$$

Diesen Ausdruck substituieren wir in

$$\dot{a}_1 = \frac{\nu_{10}}{h}\sum_{r,\lambda}\mu_r(\vec{e}_{r,\lambda}\vec{D}_{10})\,e^{i\nu_{10}t}\left\{b_{r,\lambda}e^{i\nu_r t}+b^{+}_{r,\lambda}e^{-i\nu_r t}\right\}a_0.$$

Die so entstehende Doppelsumme enthält a) „Diagonalglieder" mit $b^{+}_{r,\lambda}\,b_{r,\lambda}$; b) Glieder mit $b_{s,\mu}\,b_{r,\lambda}$. Die letzteren führen zu Termen in $a_1$, die in Widerspruch stehen zu der Annahme (8). Weil diese Terme aber nur kleine, zeitlich nicht anwachsende Beiträge zu $a_1^{*}a_1$ geben, scheint es sinngemäß, sie zu vernachlässigen. Man erhält:

$$\dot{a}_1 = -\frac{1}{h^2}\nu_{10}^2\sum_{r,\lambda}\mu_r^2|(\vec{e}_{r,\lambda}\vec{D}_{10})|^2\,b^{+}_{r,\lambda}\,b_{r,\lambda}\int\frac{1-e^{i(\nu_{10}-\nu_r-\omega)t}}{i\,(\nu_r-\nu_{10}+\omega)}f(\omega)\,e^{i\omega t}\,d\omega.$$

Ersetzen der Summation über $\nu_r$ durch eine Integration und Vertauschung der Reihenfolge der Integrationen über $\nu_r$ und $\omega$ ergibt, wenn wir noch beachten, daß der Mittelwert von $|(\vec{e}_{r,\lambda}\vec{D}_{10})|^2$ gleich $^1/_3|\vec{D}_{10}|^2$ ist:

$$\dot{a}_1 = -\frac{1}{6\pi^2 h}\nu_{10}^2|\vec{D}_{10}|^2\int d\omega\,f(\omega)\int\frac{1-e^{i(\nu_{10}-\nu-\omega)t}}{i\,(\nu-\nu_{10}+\omega)}\,\nu\,d\nu.$$

Wird nun integriert von $\nu=\nu_{10}-\varepsilon$ bis $\nu=\nu_{10}+\varepsilon$, wo $\varepsilon\gg\omega$ (z. B. kann man integrieren von $\nu=0$ bis $\nu=2\,\nu_{10}$), so ist das Integral unabhängig von $\omega$ gleich $\nu_{10}\cdot\pi$. Es folgt

$$\dot{a}_1 = -\Gamma_1 a_1 \tag{9}$$

mit

$$\Gamma_1 = |D_{10}|^2\frac{\nu_{10}^3}{6\pi h};$$

also

$$a_1(t) = e^{\Gamma_1 t}\,a_1(0)$$

und

$$a_1^{*}(t)\,a_1(t) = e^{-2\Gamma_1 t}.$$

Genau dasselbe Rechenverfahren kann man anwenden, wenn zur Zeit $t=0$ $a_0\neq 0$ ist. Man findet:

$$\dot{a}_1 = -\Gamma_1 a_1 + \frac{\nu_{10}}{h}\sum_{r,\lambda}\mu_r(\vec{e}_{r,\lambda}D_{10})\,e^{i\nu_{10}t}\left\{b_{r,\lambda}e^{i\nu_r t}+b^{+}_{r,\lambda}e^{-i\nu_r t}\right\}a_0(0);\quad(10)$$

diese Formel ist gültig, wenn die von dem zu $a_0(0)$ gehörigen Strahlungsfeld erzeugten Übergangswahrscheinlichkeiten klein gegen die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten sind. Ist speziell $a_1(0) = 0$, so folgt[1]):

$$a_1 = \frac{\nu_{10}}{h} \sum_{r,\lambda} \mu_r (\vec{e}_{r,\lambda} \vec{D}_{10}) \left[ b_{r,\lambda} \frac{e^{i(\nu_{10}+\nu_r)t} - e^{-\Gamma_1 t}}{i(\nu_{10}+\nu_r) + \Gamma_1} + b^+_{r,\lambda} \frac{e^{i(\nu_{10}-\nu_r)t} - e^{-\Gamma_1 t}}{i(\nu_{10}-\nu_r) + \Gamma_1} \right] a_0(0). \quad (11)$$

Für ein Atom, das sich in einem höheren angeregten Zustand befindet, läßt sich die Rechnung in ähnlicher Weise durchführen. Wieder gilt

$$a_n(t) = e^{-\Gamma_n t} a_n(0),$$

wo $\Gamma_n$ sich jetzt additiv aus den Übergangswahrscheinlichkeiten zu den verschiedenen tiefer gelegenen Niveaus zusammensetzt:

$$\Gamma_n = \sum_{\nu_m < \nu_n} |\vec{D}_{nm}|^2 \frac{\nu^3_{nm}}{6\pi h}.$$

Die Ausstrahlung eines Atoms, das sich im ersten angeregten Zustand befindet, läßt sich jetzt sofort berechnen. Es ist

$$\vec{D}_{10} = (T_{11})^\dagger \vec{D}^{(0)}_{10} T_{00}$$

das einzige Matrixelement mit der ungefähren Frequenz $\nu_{10}$. Wegen

$$T_{11} = e^{-i\nu_1 t - \Gamma_1 t}, \quad T_{00} = e^{-i\nu_0 t}$$

folgt

$$\vec{D}^+_{10} = e^{i\nu_{10} - \Gamma_1 t} D^{(0)}_{10};$$

die Strahlung ist also die Strahlung eines gedämpften Oszillators. Für $J_1(\nu)$ finden wir:

$$J_1(\nu_{10} + \delta) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{\Gamma_1^2 + \delta^2} |\vec{D}^{(0)}_{10}|^2. \quad (12)$$

Etwas komplizierter gestaltet sich die Rechnung für den Fall, daß das Atom sich im Zustand 2 (mit Dämpfungskonstante $\Gamma_2$) befindet und die Frequenz $\nu_{21}$ ausstrahlt. Nehmen wir an, daß $\nu_{10}$ von $\nu_{21}$ verschieden ist, so haben nur $(T_{22})^\dagger \vec{D}^{(0)}_{21} T_{11}$ und $(T_{22})^\dagger \vec{D}^{(0)}_{21} T_{10}$ ungefähr die Frequenz $\nu_{21}$[2]). Es ist

$$T_{22} = e^{-i\nu_2 t - \Gamma_2 t},$$

$$T_{11} = e^{-i\nu_1 t - \Gamma_1 t},$$

$$T_{10} = e^{-i\nu_1 t} \cdot \frac{\nu_{10}}{h} \sum_{r,\lambda} \mu_r (\vec{e}_{r,\lambda} \vec{D}_{10}) \left[ b^+_{r,\lambda} \frac{e^{i(\nu_{10}-\nu_r)t} - e^{-\Gamma_1 t}}{i(\nu_{10}-\nu_r) + \Gamma_1} + b_{r,\lambda} \cdots \right];$$

[1]) Aus dieser Formel ist unmittelbar ersichtlich, welchen Einfluß die Dämpfung auf das vom Strahlungsfeld induzierte, für die Streuung maßgebende Dipolmoment hat (vgl. V. Weisskopf, Ann. d. Phys. **9**, 23, 1931).

[2]) Wäre $\nu_{10} = \nu_{21}$, wie das z. B. für den harmonischen Oszillator der Fall ist, so würde auch $(T_{12})^\dagger \vec{D}^{(0)}_{10} T_{00}$ dieselbe Frequenz haben. Für diesen Fall gilt also unsere Rechnung nicht.

das Glied mit $b_{r,\lambda}$ haben wir nicht ausgeschrieben, weil es zu der zu berechnenden Intensität keinen Beitrag gibt[1]).

Man rechnet leicht nach, daß

$$T_{11}(T_{11})^{\dagger} + T_{10}(T_{10})^{\dagger} = 1.$$

Die Gesamtintensität der Strahlung mit einer Frequenz in der Nähe von $\nu_{21}$ nimmt deshalb ab wie $e^{-2\Gamma_2 t}$, wie ja auch aus physikalischen Gründen ohne weiteres klar ist.

Wir haben jetzt die Fourierkomponenten $\overset{\rightarrow}{D}{}^{+}_{21}(\nu+\delta)$, $\overset{\rightarrow}{D}{}^{+}_{20}(\nu+\delta)$ zu bilden und

$$J_2(\nu_{21}+\delta) = 2\overset{\rightarrow}{D}{}^{+}_{21}(\nu_{21}+\delta)\overset{\rightarrow}{D}{}^{-}_{12}(\nu_{21}+\delta) + 2\overset{\rightarrow}{D}{}^{+}_{20}(\nu_{21}+\delta)\overset{\rightarrow}{D}{}^{-}_{02}(\nu_{21}+\delta)$$

zu berechnen[2]). In der entstehenden Doppelsumme muß $b^{\dagger}_{r,\lambda} b_{s,\mu} = \delta_{rs}\delta_{\lambda\mu}$ gesetzt werden. Es bleibt eine einfache Summation über $\nu_r$, die wieder durch eine Integration ersetzt wird. Wir finden:

$$J_2(\nu_{21}+\delta) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma_1+\Gamma_2}{\Gamma_2}\cdot\frac{1}{(\Gamma_1+\Gamma_2)^2+\delta^2}\,|\overset{\rightarrow}{D}{}^{(0)}_{21}|^2. \tag{13}$$

Die Linienbreite ist demnach gleich der Summe der „Termbreiten" $\Gamma_1$ und $\Gamma_2$, obwohl der zeitliche Verlauf der Intensität nur von $\Gamma_2$ abhängt.

Die Berechnung von $J_2(\nu_{21}+\delta)$ läßt sich erheblich vereinfachen, wenn man beachtet, daß man in $T_{11}$ und $T_{10}$ den Nullpunkt der Zeit beliebig wählen darf und deshalb $e^{-\Gamma_1 t} = 0$ setzen kann. Das entspricht nämlich einer unitären Transformation von $a_1$ und $a_0$ untereinander, die das Endresultat nicht beeinflußt. Es wird dann:

$$\overset{\rightarrow}{D}{}^{+}_{21}(\nu_{21}+\delta) = 0,$$

$$D^{+}_{20}(\nu_{21}+\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sum_{r,\lambda}\frac{1}{\Gamma_2+i(\delta+\nu_r-\nu_{10})}\cdot\frac{1}{\Gamma_1-i(\nu_r-\nu_{10})}\cdot\frac{\nu_{10}}{h}\mu_r(\overset{\rightarrow}{e}_{r,\lambda}\overset{\rightarrow}{D}_{10})\,b^{\dagger}_{r,\lambda}$$

Multiplikation mit dem konjugierten führt sofort zu (13).

In der oben genannten Arbeit von Rosenfeld werden nur $T_{11}$ und $T_{22}$ berechnet. Das Dipolmoment des strahlenden Atoms wird dann gleich

---

[1]) In Komponenten: Wir interessieren uns nur für

$$T_{1;0,0,\ldots,0,\ldots\,|\,0;\,0,0,\ldots,1_{r,\lambda},\ldots} = e^{-i\nu_1 t}\cdot\frac{\nu_{10}}{h}(\overset{\rightarrow}{e}_{r\lambda}\overset{\rightarrow}{D}_{10})\,\mu_r\,\frac{e^{i(\nu_{10}-\nu_r)t}-e^{-\Gamma_1 t}}{i(\nu_{10}-\nu_r)+\Gamma_1}$$

[2]) In Komponenten:

$$J_2(\nu_{21}+\delta) = |\overset{\rightarrow}{D}{}^{+}_{2;\,0,0,\ldots\,|\,1;\,0,0,\ldots}(\nu_{21}+\delta)|^2 + \sum_{r,\lambda}\left|\overset{\rightarrow}{D}{}^{+}_{2;\,0,0,\ldots\,|\,0;\,\ldots 1_{r,\lambda}\ldots}(\nu_{21}+\delta)\right|^2.$$

$(T_{22})^{\dagger}\, D^{(0)}_{21}\, T_{11}$ gesetzt. Zwar findet man in dieser Weise eine richtige Gestalt der Linie, aber für den zeitlichen Verlauf der Ausstrahlung sowie für den Gesamtbetrag der emittierten Energie findet man unrichtige Ausdrücke.

§ 3. Wir wollen jetzt noch kurz andeuten, wie man nach unserer Methode die natürliche Breite einer Ramanlinie berechnen kann. Das Atom befinde sich im angeregten Zustand 2. Unter Einfluß einer einfallenden Strahlung der Frequenz $\nu_i$ geht es über zum Zustand 1 unter Emission von Strahlung der Frequenz $\nu_i + \nu_{21}$. Als Zwischenzustand wollen wir nur den Zustand 3 betrachten, dessen Dämpfung wir vernachlässigen, was erlaubt ist, falls $\nu_i$ von $\nu_{32}$ und $\nu_{31}$ hinreichend verschieden ist. Vernachlässigt man auch die Dämpfung der Zustände 1 und 2, so ist

$$T^{(u)}_{32} = \frac{\nu_{32}}{h}(\vec{e}_i\, \vec{D}_{32})\,\mu_i\left[b_i\,\frac{e^{i(\nu_{32}+\nu_i)t}-1}{i(\nu_{32}+\nu_i)} + b_i^{\dagger}\,\frac{e^{i(\nu_{32}-\nu_i)t}-1}{i(\nu_{32}-\nu_i)}\right],$$

$$T^{(u)}_{31} = \frac{\nu_{31}}{h}(\vec{e}_i\, \vec{D}_{31})\,\mu_i\left[b_i\,\frac{e^{i(\nu_{31}+\nu_i)t}-1}{i(\nu_{31}+\nu_i)} + b_i^{\dagger}\,\frac{e^{i(\nu_{31}-\nu_i)t}-1}{i(\nu_{31}-\nu_i)}\right]$$

und es folgt

$$\vec{D}^{(u)}_{21}(\nu_{21}+\nu_i) = \left[\frac{\nu_{32}}{h}(\vec{e}_i\,\vec{D}^{(0)}_{23})\,\vec{D}^{(0)}_{31}\,\frac{1}{i(\nu_i-\nu_{32})} + \frac{\nu_{31}}{h}(\vec{e}_i\,\vec{D}^{(0)}_{31})\,\vec{D}^{(0)}_{23}\cdot\frac{1}{i(\nu_i+\nu_{32})}\right] \cdot \mu_i\, b_i\, e^{i(\nu_i+\nu_{21})t}. \quad (14)$$

Um jetzt die Dämpfung zu berücksichtigen, hat man von $T_{32}$, $T_{31}$, $T_{30}$ die Teile zu berechnen, die ungefähr dieselbe Zeitabhängigkeit haben als diejenigen Terme in $T^{(u)}_{32}$, die zu (14) führen. Man findet sie, indem in die Gleichung für $a_3$ die bei Abwesenheit der Strahlung gültigen Ausdrücke für $a_2$, $a_1$ bzw. $a_0$ substituiert. Dabei werden wir noch vernachlässigen, daß jetzt an Stelle von $\dfrac{1}{\nu_i \pm \nu_{31}}$ und $\dfrac{1}{\nu_i \pm \nu_{32}}$ Ausdrücke von der Form $\dfrac{1}{\nu_i + \nu_{31} + i\Gamma_1}$ usw. treten. Man findet für das uns interessierende Dipolmoment:

$$\vec{D}_{21} = e^{-(\Gamma_2+\Gamma_1)t}\,\vec{D}^{(u)}_{21},$$

$$\vec{D}_{20} = e^{-\Gamma_2 t}\,\vec{D}^{(u)}_{21}\,\frac{\nu_{10}}{h}\sum_{r,\lambda}\mu_r\,(\vec{e}_{r,\lambda}\,\vec{D}_{10})\,\frac{e^{i(\nu_{10}-\nu_r)t}-e^{-\Gamma_1 t}}{i(\nu_{10}-\nu_r)+\Gamma_1}\,b^{\dagger}_{r,\lambda}.$$

Die Rechnung verläuft weiter genau so wie im Fall der spontanen Emission. Die Intensität fällt ab wie $e^{-2\Gamma_1 t}$, die Breite ist gleich der Summe der Breiten des Anfangs- und Endzustandes.

In ähnlicher Weise berechnet man die Streuung in einem angeregten Zustand. Betrachten wir speziell den Fall, daß das Atom sich im ersten angeregten Zustand befindet und daß das Streuvermögen im Grundzustand vernachlässigbar klein ist im Vergleich zum Streuvermögen im ersten angeregten Zustand, so ist die natürliche Breite der Streulinie gleich der doppelten Breite des Zustandes 1. Ist aber die Streuung im Grundzustand von derselben Größenordnung wie im ersten angeregten Zustand, so gelangen wir zu komplizierteren Formeln. Korrespondenzmäßig hat man sich eine Gesamtheit von gedämpften Oszillatoren vorzustellen, deren Oszillatorstärken zeitlich variabel sind.

§ 4. Was den Sinn der gemachten Vernachlässigungen betrifft, wollen wir noch folgendes bemerken: Rechnet man so, als ob nur Ätherschwingungen mit Frequenzen in der Nähe von $\nu_{10}$ existieren, so läßt sich wohl einsehen, daß die anderen bei der Herleitung von (9) gemachten Annahmen berechtigt sind. Dieses „Abschneiden" der Ätherfrequenzen ist aber aus folgendem Grunde notwendig: Berücksichtigt man alle Ätherschwingungen von $\nu_r = 0$ bis $\infty$, so findet man aus (2) in zweiter Näherung einen unendlichen Wert für $\dot{a}_1$, man stößt auf die Schwierigkeit der unendlichen Selbstenergie[1])[2]). Unsere Ergebnisse sind aber deshalb sinnvoll, weil sie weitgehend davon unabhängig sind, an welchen Stellen man abschneidet.

Es muß ausdrücklich betont werden, daß es notwendig ist, sich auf die Umgebung der Resonanzstelle zu beschränken und daß es nicht etwa erlaubt ist, alle Frequenzen $\nu_r < mc^2/h$ zuzulassen. Man würde dann nämlich zu Termverschiebungen (für ein H-Atom also Abweichungen von der Balmerformel) gelangen, die experimentell nicht zulässig sind. Nach Waller (l. c.) ist die Wechselwirkungsenergie zwischen einem ruhenden freien Elektron und den Ätherschwingungen mit $\nu_r < \gamma \cdot mc^2/h$ gleich $\alpha\gamma^2 mc^2$ ($\alpha = e^2/hc$) und dieselbe Größenordnung wird man auch für ein gebundenes Elektron erwarten. Man kann also sagen: Berücksichtigung der Ätherschwingungen mit $\gamma_1 mc^2/h < \nu_r < \gamma_2 mc^2/h$ gibt Anlaß zu einer falschen Energie

$$\delta E \sim \alpha\,(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)\; mc^2.$$

Damit nun z. B. für ein H-Atom diese Termverschiebung von derselben Größenordnung ist wie die natürliche Linienbreite, soll $\alpha\,(\gamma_2^2 - \gamma_1^2) \sim \alpha^5$

[1]) I. Waller, ZS. f. Phys. **62**, 673, 1930; L. Rosenfeld, ebenda **70**, 454, 1931.

[2]) Betrachtet man zwar alle Ätherschwingungen, aber nur zwei Atomzustände, so findet man eine endliche Termverschiebung. Es gibt aber keinen Grund, sich gerade auf zwei Atomzustände zu beschränken und deshalb kann man dieser Verschiebung keinen physikalischen Sinn beilegen.

sein. Beachtet man, daß $\nu_{10} \sim \alpha^2 mc^2/h$, so sieht man, daß diese Bedingung erfüllt ist, wenn man sich auf die Schwingungen mit $\nu_r < 2\,\nu_{10}$ beschränkt.

Es möge schließlich noch eine Bemerkung gemacht werden über den Einfluß der Dämpfung auf die Streuung durch freie Elektronen. In der klassischen Theorie gilt bekanntlich für das Elektron eine Bewegungsgleichung von der Form

$$m\dot{v} - \frac{1}{6\pi}\frac{e^2}{c^3}\ddot{v} + f\cdot\frac{e^2}{c^3}\cdot\frac{e^2}{mc^2}\cdot\frac{1}{c}\dddot{v} + \cdots = K;$$

hier ist $f$ ein Zahlenfaktor von der Ordnung 1, dessen genauer Wert von der Gestalt des Elektrons abhängt. Es sei nun speziell $K$ eine periodische elektrische Kraft:

$$K = -eE_0 e^{i\nu t}.$$

Es folgt:

$$x = x_0 \cdot e^{i\nu t}$$

mit

$$x_0 = \frac{eE_0}{m\nu^2}\cdot\frac{1}{1 - \frac{1}{6\pi}\frac{e^2}{mc^2}\cdot\frac{\nu}{c}i - f\left(\frac{e^2}{mc^2}\cdot\frac{\nu}{c}\right)^2}$$

Das Dämpfungsglied $-\frac{1}{6\pi}\frac{e^2}{c^3}\ddot{v}$ gibt erstens Anlaß zu einer Phasenverschiebung von $x$. Diese läßt sich auch aus energetischen Betrachtungen ableiten: Die Streuwelle muß mit der einfallenden Welle so interferieren, daß der einfallenden Welle die gestreute Energie entzogen wird. Dasselbe wird auch in der Quantentheorie gelten. Der Einfluß des Dämpfungsgliedes auf $|x_0|^2$ ist aber von derselben Größenordnung wie der des nächsten, von der Gestalt des Elektrons abhängigen Gliedes. Schon klassisch kann man also nicht in einwandfreier Weise den Einfluß der Dämpfung auf die Intensität der Streustrahlung berechnen. Das entsprechende quantentheoretische Problem dürfte deshalb beim jetzigen Stand der Theorie als unangreifbar zu gelten haben.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Pauli für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für viele fördernde Diskussionen herzlichst danken.

*Zürich*, Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Januar 1933.

# Die Struktur einiger ultraweichen Röntgenlinien.

Von **J. A. Prins** in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1933.)

Einige frühere Messungen werden mit einem feineren Gitter nachgeprüft. Die Struktur der Ag $M$- und W $N$-Linien wird angegeben. Die Struktur der C $K$-Linie hängt von den experimentellen Bedingungen ab.

§ 1. In früheren Arbeiten (zitiert als I, II und III)[1]) hat der Verfasser teils zusammen mit A. J. Takens die Emissionsreihen im ultraweichen Gebiet durchgemustert. Hierbei wurde ein ziemlich gutes, aber grobes Gitter benutzt. Die Ergebnisse stehen im allgemeinen mit früheren[2]) und späteren[3]) Arbeiten anderer Forscher in befriedigender Übereinstimmung. Für die Struktur der C $K$-Linie jedoch besteht eine Diskrepanz (I) mit Söderman, welche eine Nachprüfung erforderte. Auch für die $M$-Serie (II) schien uns eine solche erwünscht, weil hierüber keine genügende Nachprüfung anderer Forscher[4]) vorliegt. Die vorliegende Arbeit versucht an erster Stelle über diese zwei Punkte Klarheit zu bringen.

Die Apparatur war dieselbe wie vorher (I). Die Quecksilberpumpe wurde jedoch durch eine Diffusionspumpe mit hochsiedendem Apiezonöl ersetzt, so daß Kühlung mit flüssiger Luft sich erübrigte. Weiter wurde das gröbere Gitter durch ein Upsalagitter[5]) ersetzt, dessen kleinere Gitterkonstante eine etwas größere Auflösung ermöglicht (I).

Das Gitter wurde erst auf einem optischen Spektrometer justiert, und zwar mit der geritzten Oberfläche senkrecht auf die Kollimatorachse dem Beobachter zugewendet. Dies ist erwünscht, weil das Glas des Gitters etwas prismatisch ist. Die Gitterkonstante bestimmte sich mit drei Quecksilberlinien zu $1{,}6634 \pm 0{,}0003\ \mu$. Es wurde hierbei der Fernrohrstand links und rechts für die erste und zweite Ordnung abgelesen. Dies geschah jeweils für vier verschiedene Positionen des Teilkreises, welche je $90^0$ auseinander lagen.

---

[1]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **69**, 618, 1931; J. A. Prins u. A. J. Takens, ebenda **75**, 741, 1932; **77**, 795, 1932 (weiter als bzw. I, II und III zitiert).

[2]) In I, II und III zitiert.

[3]) M. Renninger, ZS. f. Phys. **78**, 510, 1932; T. Magnusson, ebenda **79**, 161, 1932; R. B. Witmer u. J. M. Cork, Phys. Rev. **42**, 743, 1933.

[4]) R. Glocker, Phys. ZS. **33**, 963, 1932, vermeldet einige Ergebnisse, aber keine Zahlenwerte.

[5]) Nr. 117, bezogen von der Firma C. Leiss, Berlin-Steglitz.

Fig. 1. Aufnahme mit W-Antikathode. Einfallswinkel 0,032 Rad. Die nicht bezeichneten Linien sind höhere Ordnungen oder gehören zum Ni- und Fe *L*-Spektrum. Der kurzwelligste *C K*-Satellit $\alpha''$ ist in erster Ordnung eben zu sehen.

Die geritzte Fläche des Gitters ist 3 mm lang und trägt also etwa 1800 Striche. Fokussierende Eigenschaften zeigten sich nicht, wohl aber einige mäßig schwache Geister, welche merkwürdigerweise nur an der kurzwelligen Seite jeder Linie auftraten[1]). Es stellte sich heraus[2]), daß sie durch einen Teilungsfehler im äußersten linken[3]) Gitterstreifen verursacht werden, welcher sich vom Rande aus über nahezu 0,5 mm erstreckt. Bei Abblendung dieses schmalen Streifens verschwinden die Geister.

Beim Gebrauch im Röntgenspektrographen wurde nur der mittlere fehlerfreie Teil der Gitterfläche (etwa 800 Striche) benutzt, indem eine Schneide der Oberfläche in einer Entfernung von 20 bis 30 μ gegenüberstand. Auch bei völliger Fehlerfreiheit würde es übrigens nicht ratsam sein, alle 1800 Striche zu benutzen, weil diese Zahl zu hoch ist, um maximale Schärfe zu erhalten (I).

§ 2. Es wurden Aufnahmen mit Cu-, Ag- und W-Antikathoden bei verschiedenen Einfallswinkeln (0,015 bis 0,045 Radialen) gemacht. Die Spaltweite war 40 bis 60 μ, die Spannung an der Röhre etwa 3 bis 8 kV. Das weitere Verfahren und die Auswertung der Aufnahmen (in absolutem Maß) war dasselbe wie in II und III.

Auf allen Aufnahmen traten durch Verunreinigung der Antikathode Ni-, Fe-, Ba-, O- und C-Linien auf. Die Linien der ersten vier Elemente sind auch aus Kristallmessungen be-

[1]) Daß es sich nicht um reelle Linien handelt, wurde mit einem Prisma kontrolliert.

[2]) Der Fehler wurde zuerst lokalisiert nach einer Methode von F. Zernike (siehe J. A. Prins u. J. D. Hanawalt, Physica **12**, 1, 1932).

[3]) Die Beschriftung des Gitters ist hierbei aufrechtgestellt.

kannt. Dasselbe gilt für die auf einem Teil der Aufnahmen vorkommenden Cu $L$- und W $M$-Linien. Zur Prüfung der Meßmethode sind die Ergebnisse für diese Linien in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Vergleich von Gittermessungen der vorliegenden Arbeit mit Werten in der Calcitskale.

| Element | Linie | Gitter | Kristall | Element | Linie | Gitter | Kristall |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 74 W | $M\beta$ | 6,756 | 6,743 | 26 Fe | $L\beta$ | 17,23 | 17,22 |
| | $M\alpha$ | 6,981 | 6,969 | | $L\alpha$ | 17,54 | 17,58 |
| | $M\zeta$ | 6,969 | 6,966 | | $L\eta$? | 19,38 | 19,65 |
| | | | | | $Ll$ durch Ba $M\zeta$ | | unsicher |
| 29 Cu | $L\beta$ | 13,03 | 13,03 | 56 Ba | $M\gamma$ | 12,76 | 12,75 |
| | $L\alpha$ | 13,32[4] | 13,30[6] | | $M\zeta$ | 20,60 | 20,59 |
| | $L\eta$ | 14,91 | 14,83 | 8 O | $K$ | 23,58[6 1)] | 23,56[7] |
| | $Ll$ | 15,28 | 15,19 | | | | |
| 28 Ni | $L\beta$ | 14,27 | 14,24 | Kristallwerte nach Siegbahn, Spektr. d. Röntg., 2. Aufl., für O$K$ nach Söderman, Phil. Mag. **10**, 600, 1930 (relative Gittermessung in der Calcitskale), für Ba $M$ nach E. Lindberg, Nova Acta Upsal. (4) **7**, Nr. 7, 1931. | | | |
| | $L\alpha$ | 14,55 | 14,53 | | | | |
| | $L\eta$ | 16,17 | 16,17 | | | | |
| | $Ll$ | 16,70 | 16,55 | | | | |

Allen eingetragenen Linien liegen mehr als fünf (einigen mehr als zehn) unabhängige Messungen zugrunde. Der mittlere Fehler beträgt immer nur einige Einheiten der letzten Dezimale. Mit Ausnahme von Fe $L\alpha$ (und der schwachen Fe $L\eta$) liegen die Gitterwerte höher als die Kristallwerte, aber im Mittel nicht mehr als etwa $2^0/_{00}$.

§ 3. Auf den Photometerkurven der Aufnahmen (Fig. 2 und 3) tritt weiter die Struktur der C$K$-, Ag$M$- und W$N$-Strahlung klar zutage.

An der kurzwelligen Seite von C$K\alpha$ wurden zwei bisher nicht beschriebene[2]) Satelliten ($\alpha'$ und $\alpha''$) gefunden. Wir kommen hierauf weiter unten zurück.

---

[1]) Der Wert von O$K$ zeigte nur sehr geringe Schwankungen. Weil dies auch in I der Fall war, bin ich geneigt, die Abweichungen in II und namentlich in III einem kleinen instrumentellen Fehler zuzuschreiben. Demgemäß ist es vielleicht am besten, die Zeilen der Wellenlängentabellen in II und III mit einem solchen Faktor zu erweitern, daß der Wert für O$K$ jeweils 23,58 wird. Die Korrektion beträgt übrigens nur einige Promille.

[2]) Die Struktur ist nicht identisch mit der von Faust u. a. (siehe I) beschriebenen. Mit einer eben von A. Hautot (C. R. **195**, 1383, 1932) angegebenen Struktur besteht einige Ähnlichkeit. Weil dort keine Wellenlängen, sondern nur die Abstände zwischen den Maxima angegeben werden, läßt sich kein scharfer Vergleich mit den vorliegenden Ergebnissen anstellen.

Die Breite von Ag $M\zeta$ ($M_{IV\,V}\,N_{II\,III}$) ist auffallend groß in Vergleich mit z. B. der naheliegenden C$K$-Linie (Fig. 2). Die natürliche Linienbreite scheint also hier derselben Regel zu gehorchen wie im gewöhnlichen Röntgengebiet[1]). Die Breite von Ba $M\zeta$ scheint allerdings sehr viel kleiner zu sein.

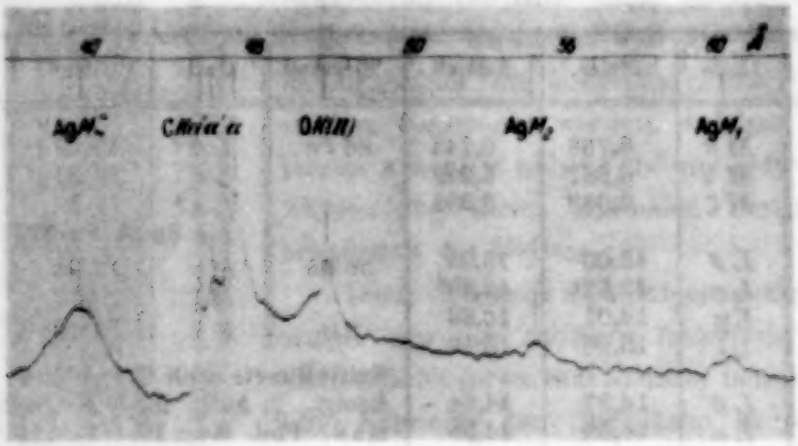



Fig. 2. C $K$-Linie. „Schmaler Typus". Ag-Antikathode. Dünne C-Schicht. Spannung etwa 6 kV. Spaltweiten 40 $\mu$. Einfallswinkel 0,032 Rad. Weiter Ag-Linien: $M\zeta = M_{IV\,V}\,N_{II\,III}$, $M_2 = M_{II}\,M_{IV}$, $M_1 = M_{III}\,M_V\,(+\,M_{III}\,M_{IV})$.

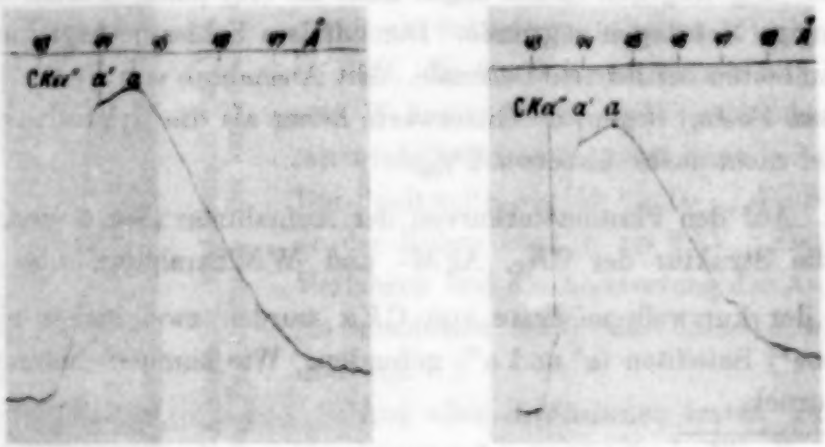



Fig. 3. C $K$-Linie. „Breiter Typus". W-Antikathode. Dicke C-Schicht. Spannung etwa 10 kV. Spaltweite links 50 $\mu$, rechts 40 $\mu$. Einfallswinkel links 0,039 Rad., rechts 0,032 Rad. Die Lage der Skale gibt die Nullage des Galvanometers an (auch in Fig. 2).

Das Ag $MM$-Dublett ($M_1 = M_{III}\,M_V$, $M_2 = M_{II}\,M_{IV}$) ist viel schwächer als die $M\zeta$-Linie und hebt sich z. B. in der Photometerkurve von Fig. 2 schlecht aus dem Plattenkorn hervor. Photometerkurven mit weiterem

[1]) Vgl. z. B. D. Coster, ZS. f. Phys. **45**, 797, 1927 und die Zusammenfassung in Siegbahn, Spektr. d. Röntg., 2. Aufl., S. 362.

Spalt und Betrachtung der Originalaufnahmen lassen das theoretische Intensitätsverhältnis (9 : 5) nicht unwahrscheinlich erscheinen. Die Breite der Linien scheint kleiner zu sein als von $M\zeta$. Die Realität des $MM$-Dubletts bei Ag kommt mir jetzt ziemlich wohlgesichert vor.

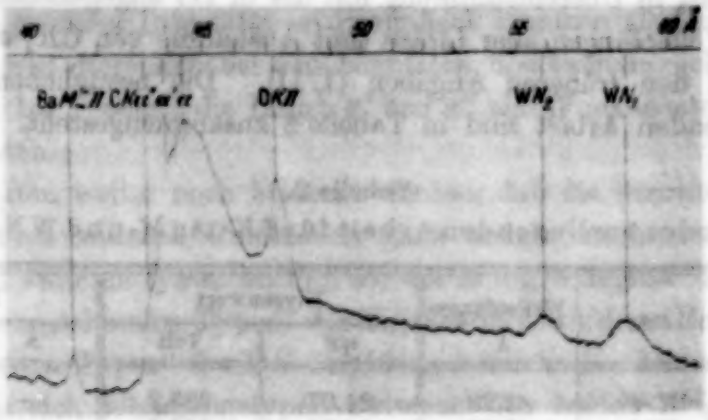



Fig. 4. C $K$-Linie. „Gemischter Typus". W-Antikathode. Spannung etwa 6 kV. Spaltweite 40 $\mu$. Einfallswinkel 0,082 Rad. Weiter Ba- und W-Linien:
$M\zeta = M_{IV\,V} N_{II\,III}$, $N_2 = N_{IV} N_{VI}$, $N_1 = N_V N_{VII}$ (+ $N_V N_{VI}$).

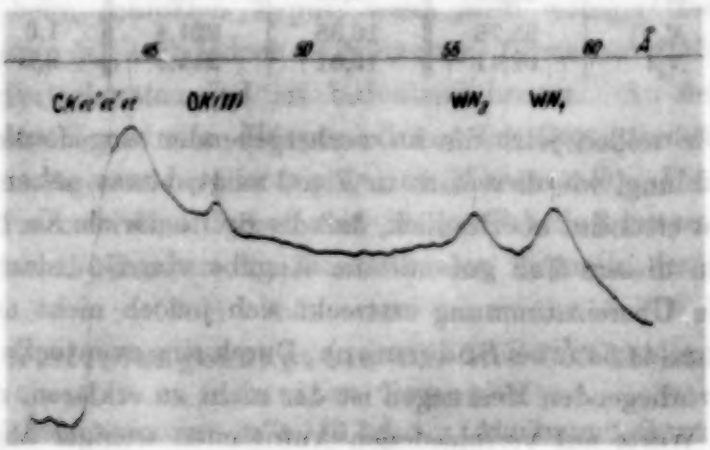



Fig. 5. C $K$-Linie. „Gemischter (fast breiter) Typus". W-Antikathode. Spannung etwa 6 kV. Spaltweite 50 $\mu$. Einfallswinkel 0,039 Rad. Für $N_1$ $N_2$ siehe Fig. 4. Die Lage der Skale gibt die Nullage des Galvanometers an (auch in Fig. 4).

Es wird also wohl auch bei den anderen Elementen der entsprechende Befund (II, III) im wesentlichen reell sein.

Das W $NN$-Dublett[1]) ($N_1 = N_V N_{VII}$, $N_2 = N_{IV} N_{VI}$) zeigt in Fig. 8 und auf anderen Photometerkurven näherungsweise das theoretische

[1]) Eigentlich ebenso wie das vorhergehende ein Triplett oder „zusammengesetztes Relativitätsdublett"; die dritte Komponente ist jedoch sehr schwach und hier obendrein nicht von $N_1$ zu trennen. Man könnte also für das theoretische Intensitätsverhältnis $N_1 : N_2$ besser 2 : 1 als 9 : 5 setzen. Was die (nach Analogie

Intensitätsverhältnis 9 : 5. Jede Linie für sich ist schmäler als $M\zeta$, was mit dem ähnlichen Befund für das Ag$MM$-Dublett eine Abweichung von der oben erwähnten Regel für die natürliche Linienbreite darstellt.

Das Intensitätsverhältnis der verschiedenen obigen Liniengruppen zueinander ist in Übereinstimmung mit der in III angegebenen Abstufung. Auch die Wellenlängen aller Linien (mit Ausnahme von C$K$) stimmen vorzüglich mit den früheren Angaben (I, II). Die bezüglichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für C$K$-, Ag$M$- und W$N$-Strahlung.

| Element | Linie | Wellenlänge Å | Niveauwert | | Breite [1] | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\nu/R$ | Volt | Å | Volt |
| 6 C | $K\alpha''$ | 43,28 | 21,07 | 285,2 | — | — |
| | $K\alpha'$ | 43,67 | 20,88 | 282,7 | — | — |
| | $K\alpha$ | 44,31 | 20,58 | 278,6 | 1,0 | 6 |
| 47 Ag | $M\zeta$ | 39,76 | 22,94 | 310,5 | 2,7 | 21 |
| | $M_2$ | 53,95 | 16,90 | 228,7 | 1 ? | 4 ? |
| | $M_1$ | 60,35 | 15,11 | 204,6 | 1,5 ? | 5 ? |
| 74 W | $N_2$ [2] | 55,76 | 16,35 | 221,4 | 1,6 | 6 |
| | $N_1$ | 58,41 | 15,61 | 211,3 | 2,1 | 8 |

§ 4. Wir wollen jetzt die im vorhergehenden angedeutete Struktur der C$K$-Strahlung, wie diese sich in Fig. 2 zeigt, etwas näher betrachten.

Zunächst erscheint es erfreulich, daß die Breite der als $K\alpha$ bezeichneten Hauptlinie in diesem Fall gut mit der Angabe von Söderman übereinstimmt. Die Übereinstimmung erstreckt sich jedoch nicht auf die Lage des Maximums (44,54 Å bei Söderman). Durch eine eventuelle Ungenauigkeit in den vorliegenden Messungen ist das nicht zu erklären, denn erstens weichen die Werte auf verschiedenen Aufnahmen weniger als 0,1 Å vom Mittelwert 44,31 Å ab, zweitens ergibt sich für die naheliegende O$K$ II-Linie

---

der optischen $D$-Linien) eingeführte Bezeichnung $M_1$, $M_2$, $N_1$, $N_2$ für die Übergänge mit gleichbleibender Hauptquantenzahl betrifft, möchte ich hervorheben, daß sie gewählt worden ist, damit in Tabellen und Figuren diese Linien sich klar von den gewöhnlichen Röntgenlinien unterscheiden. Eine kurze Bezeichnungsweise ist um so mehr erwünscht, als Linien ähnlicher Art im $L$- und $O$-Spektrum zu erwarten sind. Eine Verwechslung mit der früheren Niveaubezeichnung wird hoffentlich nicht stattfinden.

[1]) Volle Breite in der Photometerkurve zwischen den äußersten Enden der Erhebung gemessen.

[2]) Vgl. neben I auch F. C. Chalklin u. L. P. Chalklin, Nature **129**, 905, 1932 und T. Magnusson, l. c.

immer mit großer Annäherung der in Tabelle 1 angegebene Wert, der gut mit dem Södermanschen Wert übereinstimmt.

Was die Realität der Satelliten $\alpha'$ und $\alpha''$ betrifft, sei folgendes angeführt: Sie finden sich auf mehreren Aufnahmen gleichfalls in zweiter Ordnung, andererseits zeigen starke Linien anderer Elemente keine Satelliten; eventuelle Stellen größerer Intensität im Brennfleck kommen als Ursache nicht in Betracht, weil diese sich bei den benutzten Spaltweiten nicht abbilden würden. Ich bin geneigt, die Linien $\alpha'$ und $\alpha''$ als „Funkensatelliten" von C$K\alpha$ zu deuten.

Es muß nun weiter noch bemerkt werden, daß die Struktur der C$K$-Strahlung unter anderen Umständen ganz anders erscheinen kann als in Fig. 2, und zwar im typischen Fall so, wie es Fig. 3 angibt. Zum Unterschied mit dem „schmalen Typus" der Fig. 2 wollen wir diese Erscheinungsform als „breiten Typus" der C$K$-Strahlung bezeichnen. In noch anderen Fällen zeigen sich Übergangstypen zwischen den beiden obigen Typen, wie z. B. in Fig. 4 und 5.

Der „breite Typus" läßt sich wie folgt charakterisieren. Die Satelliten $\alpha''$ und $\alpha'$ (hier $a'$ genannt) sind noch ziemlich wohl an derselben Stelle zu finden wie beim schmalen Typus, wenn auch weniger deutlich. Das Hauptmaximum ($a$) liegt jedoch beim breiten Typus bei größerer Wellenlänge als beim schmalen und ist bedeutend breiter. An der Stelle, wo beim schmalen Typus das Hauptmaximum ($\alpha$) liegt, findet sich beim breiten Typus sogar mehr oder weniger ein Minimum ($b$). Die bezüglichen Angaben für den breiten Typus sind in der Tabelle 3 zusammengestellt; sie sind mit den Angaben für den schmalen Typus in der Tabelle 2 zu vergleichen.

Tabelle 3. Wellenlängenangaben für die C$K$-Strahlung beim „breiten Typus".

| | | | |
|---|---|---|---|
| Erstes „Nebenmaximum" ($\alpha''$): | 43,3 Å, | „Minimum" ($b$): | 44,3 Å, |
| zweites „ ($a'$): | 43,8 Å, | Hauptmaximum ($a$): | 44,6 Å. |

Diese Angaben beruhen auf Komparatormessungen. Das angegebene zweite „Nebenmaximum" sieht unter dem Mikroskop breiter aus als der Satellit $\alpha'$ beim schmalen Typus. Es ist deshalb mit einem anderen Buchstaben $a'$ bezeichnet worden. Das „Minimum" $b$ erscheint wie eine weiße Linie an der angegebenen Stelle. Nach den Photometerkurven (Fig. 3) würde man für die bezügliche Wellenlänge vielleicht eher den Wert 44,2 Å angeben.

Welcher der obigen Typen der C$K$-Strahlung auftritt, hängt von den experimentellen Bedingungen ab. In allen Fällen war bei der vorliegenden

Untersuchung die Antikathode metallisch und bedeckt mit einer Kohleschicht, welche sich während des Betriebes durch Zersetzung von organischen Dämpfen ausbildet. Ich habe nun den Eindruck bekommen, daß folgende Umstände das Auftreten des *schmalen* Typus begünstigen: dünne C-Schicht, niedrige Spannung, gut leitendes Antikathodenmaterial, Herkunft der Strahlung vom Rand des Brennflecks, geringe Intensität. Für den *breiten* Typus gilt das Umgekehrte. Hiermit steht in Übereinstimmung, daß die von mir früher beobachtete Struktur (I) und die von Renninger (l. c.) fürGraphit gefundene praktisch mit dem obigen „breiten Typus" identisch ist[1]). Denn bei den beiden genannten Untersuchungen ist mit höherer Spannung und dickeren C-Schichten gearbeitet worden als bei der vorliegenden Arbeit.

Es scheint mir angesichts dieser Tatsachen angezeigt zu sein, auch bei anderen Substanzen nach einem Einfluß der experimentellen Bedingungen auf die Erscheinungsform der Emissionslinien zu suchen. Gerade bei Kohlenstoff hat man diese am wenigsten in der Hand, weil sich die Änderung der oberflächlichen Schicht während des Betriebes (bei niedriger Spannung) schwierig vermeiden läßt.

Es liegt nahe, die Verschiedenheit der oben beschriebenen Typen der C*K*-Strahlung auf verschiedene Zustände der emittierenden Schicht (Modifikation[2]), chemischen Zustand, vielleicht Temperatur) zurückzuführen. Es kommt mir jedoch vor, daß auch Ursachen[3]) trivialer Art im Spiel sein könnten und daß sozusagen der „breite Typus" sekundärer Natur sein könnte. Wenn auch diese Auffassung vorläufig noch ziemlich hypothetisch ist, möchte ich doch den Gedankengang mitteilen.

Hierzu betrachten wir erst die Fig. 5. Der Unterschied dieser Kurve gegen die von Fig. 2 läßt sich größtenteils durch die Überlagerung der starken kontinuierlichen Strahlung des Wolframs erklären. Hierbei ist von Bedeutung, daß diese Strahlung an der kurzwelligen Seite der C*K*-Kante offenbar ziemlich stark von der C-Schicht auf der Antikathode absorbiert wird. Die C*K*-Kante scheint nun nach dieser und anderen Aufnahmen

[1]) Ein Widerspruch zwischen der vorliegenden und der früheren (I) Untersuchung liegt also nicht vor.

[2]) Der breite Typus stimmt, wie oben schon bemerkt wurde, gut mit Renningers (l. c.) „Graphitlinie" überein, der schmale Typus (bei Weglassen der Satelliten) mit seiner „Carborundlinie". Ich habe also an eine Verunreinigung der Antikathode mit Carborund infolge des Abscheuerns mit Carborundpapier gedacht. Weil sich jedoch auf den Aufnahmen (auch bei kleineren Einfallswinkeln) niemals eine Spur der Si*K*-Linie findet, habe ich diese Erklärung verworfen.

[3]) Es könnte auch ein Einfluß der C*K*-Absorption in der photographischen Schicht mit im Spiel sein.

(und in Übereinstimmung mit I) zwischen die zwei Satelliten zu fallen. Hierdurch wird also der Satellit $\alpha''$ gegenüber $\alpha$ und $\alpha'$ heruntergedrückt, welche auf einem „Sockel" von kontinuierlicher Strahlung zu stehen kommen.

Wenn nun die Schicht dicker und gleichzeitig die Spannung höher gemacht wird [damit die Elektronen genügend[1]) eindringen], wird die Absorption der Gesamtstrahlung in der C-Schicht immer mehr für die zur Beobachtung gelangende austretende Strahlung ausschlaggebend werden. Es findet unter diesen Umständen auch eine merkliche Absorption an der langwelligen Seite der C$K$-Kante statt, welche dicht oberhalb der Kante ein Minimum hat. Infolge des exponentiellen Absorptionsgesetzes wird hierdurch die Strahlung etwas weiter oberhalb der C$K$-Linie schon ziemlich stark reduziert. Dieser Fall läge in Fig. 3 vor. In der hierin rechts reproduzierten Kurve war z. B. das W$NN$-Dublett in erster Ordnung ganz unsichtbar, obwohl die C$K$-„Linie" in erster Ordnung so stark war, daß die zweite Ordnung photometriert werden mußte. Der obengenannte „Sockel" der kontinuierlichen Strahlung fällt also in diesem Fall nach langen Wellen zu ziemlich steil ab. Hierauf überlagert sich die C$K$-Eigenstrahlung, wobei durch die Absorption der Satellit $\alpha''$ fast völlig unterdrückt wird.

Nach dieser Auffassung entsteht das Hauptmaximum des breiten Typus ungefähr dort, wo der Absorptionskoeffizient der C-Schicht ein Minimum hat. Andererseits läßt sich vielleicht das im vorhergehenden erwähnte „Minimum" des breiten Typus dadurch erklären, daß an dieser Stelle eine „Absorptionslinie" der C-Schicht liegt. Es kommt mir dann jedenfalls verständlich vor, daß diese mit der Emissionslinie C$K\alpha$ zusammenfällt (oder vielleicht besser ausgedrückt: sich an deren kurzwellige Seite eng anschließt). Dazu braucht man nur zu bedenken, daß das $L_{\text{II III}}$-Niveau nicht vollständig besetzt ist. Wir hätten dann hier im Röntgengebiet einen Fall, der dem Fall von Selbstumkehr im optischen Gebiet sehr ähnlich ist (vgl. auch I).

Herrn A. J. Takens danke ich für seine Hilfe bei den Aufnahmen, Herrn Prof. D. Coster für sein förderndes Interesse.

*Groningen*, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

[1]) Beim Betrachten dieses Einflusses ist im Auge zu behalten, daß die Strahlung die Antikathode unter viel kleinerem Glanzwinkel verläßt als unter welchem der Elektronenstrahl eindringt, während auch die C-Schicht wohl nicht kompakt sein wird. Daß der letzte Umstand die Absorption vergrößert, ist experimentell belegt worden von Fonda (Journ. Amer. Chem. Soc., Januar 1933). Ich sehe hierin eine Stütze für die Argumentation des Textes und möchte darauf hinweisen, daß die experimentellen Bedingungen, welche nach dem Text das Auftreten des „breiten Typus" begünstigen, gerade eine stärkere Aufrauhung der Antikathodenplatte zur Folge haben können.

# Der periodische lichtelektrische Effekt dünner Schichten bei monochromatischer Belichtung.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1933.)

Es wird erstmalig bei *monochromatischer* Belichtung ein regelmäßiger periodischer Verlauf der lichtelektrischen Kurven für sehr dünne Schichten von Nichtleitern festgestellt, und theoretisch zu deuten versucht.

In einer früheren Mitteilung[1]) hatte ich den periodischen Verlauf des äußeren lichtelektrischen Effektes an sehr dünnen Schichten aus dem entsprechenden Verlauf der Absorptionskurve zu deuten versucht, die sich als Folge der Erfüllung der Grenzbedingungen der elektromagnetischen Theorie des Lichtes ergibt. Es handelte sich um Messungen an sehr dünnen Farbstoffschichten im *unzerlegten* Licht der Quecksilberquarzlampe[2]). Der regelmäßige Wellenzug kann im Sinne der Theorie nur bei Belichtung mit monochromatischem Licht oder von solchem Licht zustandekommen, für dessen Wellenlängen $\lambda$ der Quotient $\lambda/n$ ($n$ = Brechungsindex) konstant ist. Es erschien daher wünschenswert, diese Versuche mit monochromatischem Licht durchzuführen. Dies habe ich mit einer schon beschriebenen[3]) Meßanordnung getan, wo auch über die Herstellung der Schichten und die orientierenden Vorversuche berichtet wird.

*I. Vorversuch mit unzerlegtem Licht.* Es wurde der lichtelektrische Effekt an Fuchsinschichten aufgenommen, wobei als Lichtquelle eine Quarzlampe diente, deren Licht durch eine 1 $\mu$ dicke Fuchsinschicht auf einer Quarzplatte gefiltert wurde[4]). Die Kurve der lichtelektrischen Ausschläge (Fig. 1) zeigt hinsichtlich Phase und Periode vollkommene Übereinstimmung mit der von den russischen Autoren seinerzeit aufgenommenen[2]), wenn die von ihnen angegebenen Schichtdicken mit dem richtigen spezifischen Gewicht des Fuchsins ($s = 1{,}20$) umgerechnet werden, welches

[1]) F. Hlučka, ZS. f. Phys. **38**, 589, 1926.
[2]) A. Predwoditelew u. N. Netschaewa, ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924.
[3]) F. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 1933.
[4]) Wie aus dem Verlauf der Absorption und der lichtelektrischen Kurve für Fuchsin leicht ersichtlich ist (siehe die folgende Mitteilung, Fig. 4), kommen in diesem Falle praktisch nur die Linien in der Nähe von 280 m$\mu$ der Quarzlampe für den lichtelektrischen Effekt an Fuchsin in Betracht. Darauf dürfte auch die genaue Übereinstimmung des Wellenverlaufs bei unzerlegtem Licht und bei monochromatischem Licht (vgl. Fig. 1 und 2 bis 5) zurückzuführen sein, während sich bei den Messungen der genannten Autoren doch merkliche Abweichungen hiervon zeigen.

jene mit 1 angenommen hatten. Die relative Größe der Schwankungsamplituden ist aber jetzt kleiner und die Kurve hat eine abfallende Tendenz, während sie bei den genannten Autoren einen schwachen Anstieg zeigt. Die relativ größere lichtelektrische Ausbeute bei dünneren Schichten, die ich seinerzeit errechnete (l. c. S. 593), ist also nach meiner Messung noch etwas stärker als bei den russischen Autoren. Worauf das zurückzuführen ist, konnte ich noch nicht konstatieren. Daß diese Interferenzerscheinung bei dem unzerlegten Licht der Quarzlampe überhaupt zustandekommt, kann wohl nur darauf beruhen, daß für die in diesem Falle praktisch wirksamsten Spektrallinien der Quarzlampe der Quotient $\lambda/n$ nur wenig differiert[1]). Die Theorie ergibt für den Verlauf der Absorption in dünnen Schichten folgende Formel[2]):

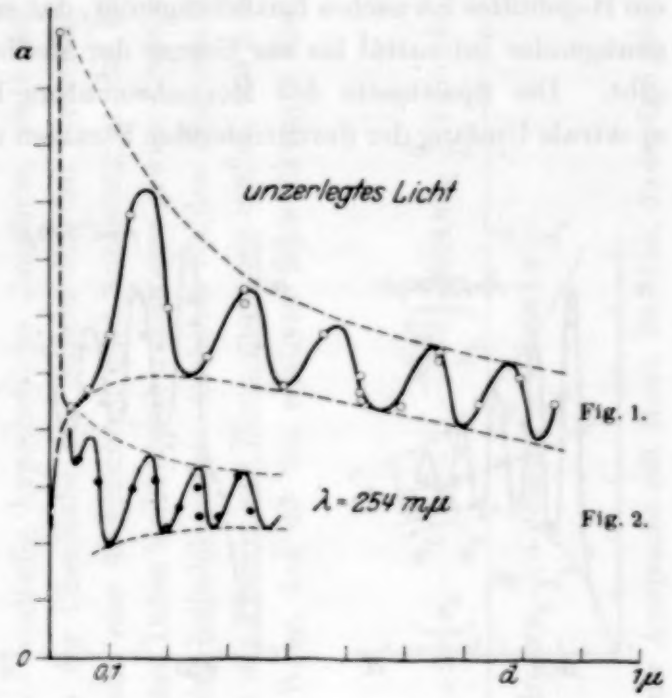



Fig. 1.

Fig. 2.

$$J_a = \frac{8\,n_3\left(\operatorname{Cos} 4\pi\varkappa_2 \frac{d}{\lambda_2} - 1\right) + 4\,n_3\left[\frac{n_2}{n_3} + \frac{n_3}{n_2}(1+\varkappa_3^2)\right]\operatorname{Sin} 4\pi\varkappa_2 \frac{d}{\lambda_2}}{a \operatorname{Cos} 4\pi\varkappa_2 \frac{d}{\lambda_2} + b \operatorname{Sin} 4\pi\varkappa_2 \frac{d}{\lambda_2} + c\cos 4\pi \frac{d}{\lambda_2} + d \sin 4\pi \frac{d}{\lambda_2}}, \tag{1}$$

$$a = \left[\left(n_2 + \frac{n_3}{n_2}\right)^2 + (n_3+1)^2 + \varkappa_3^2\, n_3^2\left(1 + \frac{1}{n_2^2}\right)\right],$$

$$b = 2\left[\left(n_2 + \frac{n_3}{n_2}\right)(n_3+1) + \frac{\varkappa_3^2\, n_3^2}{n_2}\right],$$

$$c = \left[(1+\varkappa_3^2)\left(n_3^2 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) - (n_2^2 - 1)\right],$$

$$d = -2\varkappa_3\, n_3\left(n_2 - \frac{1}{n_2}\right),$$

1
2 ↕ $d$ = Schichtdicke, $\lambda_2$ = Wellenlänge in der Schicht.
3

[1]) Vgl. Anmerkung 1, S. 516.
[2]) A. a. O., S. 591.

Wie diese Formel erkennen läßt, kommt der periodische Verlauf der Absorption nur dann deutlich zum Ausdruck, wenn die Absorptionskonstante $\varkappa_2$ sehr klein ist. Metalle sind daher für die Beobachtung dieses Effektes ungeeignet, da sie auch in äußerst dünnen Schichten schon merklich Absorption aufweisen.

*II. Messungen im monochromatischen Licht.* Als Lichtquelle diente ein H-gefülltes Lausches Entladungsrohr, das ein kontinuierliches Spektrum genügender Intensität bis zur Grenze der Meßbarkeit in Luft ($\lambda = 186$ mμ) gibt. Die Spaltbreite des Monochromators betrug ungefähr 1 mm, der spektrale Umfang der durchtretenden Strahlen ungefähr 5 mμ. Die Messung

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

wurde an Fuchsin für die Wellenlänge 254 mμ (Fig. 2) durchgeführt, ferner an Chinolinblau für die Wellenlängen $\lambda' = 230$ mμ, $\lambda'' = 216$ mμ, $\lambda''' = 197$ mμ (Fig. 3, 4, 5). Gegenüber der Aufnahme im unzerlegten Licht ist zu erkennen, daß die relative Ausprägung der Schwankungsamplituden jetzt bedeutend stärker ist. Eine genaue Nachrechnung mit Hilfe der Gleichung (1) ist bis jetzt nicht möglich, weil die optischen Daten für die Farbstoffe im kurzwelligen Ultraviolett fehlen. Es kann bloß der Brechungsindex aus der Beziehung zurückgerechnet werden, daß sich das Argument der sin- bzw. cos-Glieder bei Zunahme der Schichtdicke um einen bestimmten Betrag jeweils um $\pi$ ändert. Die Beziehung lautet

$$\left.\begin{aligned} 4\pi\frac{d_1}{\lambda_2} - 4\pi\frac{d_2}{\lambda_2} &= \frac{4\pi}{\lambda_2}(d_1 - d_2) = \pi, \\ \lambda_2 = \frac{\lambda}{n},\quad n &= \frac{\lambda}{4}\,\frac{1}{d_1 - d_2}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Brechungsindizes haben folgende Werte: Für Fuchsin $n = 1{,}44$ (für $\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$), $n = 0{,}90$ (für $\lambda = 280\,\mathrm{m}\mu$), für Chinolinblau $n' = 1{,}85$ (für $\lambda' = 230\,\mathrm{m}\mu$), $n'' = 1{,}33$ (für $\lambda'' = 216\,\mathrm{m}\mu$), $n''' = 1{,}59$ (für $\lambda''' = 197\,\mathrm{m}\mu$). Es ergeben sich also hier gerade so große Werte des Brechungsindex, wie sie im sichtbaren Spektralbereich vorkommen. Auch die Abnahme der relativen Größe der Schwankungsamplituden mit der Schichtdicke ist im Sinne der Formel, da die periodischen Glieder unverändert bleiben, während die Hyperbelfunktionen anwachsen. Ob die Formel auch die relative Größe der Schwankungsamplituden richtig wiedergibt, muß vorläufig dahingestellt bleiben, ist aber wenig wahrscheinlich. Sie ergibt mit den ungefähr ermittelten optischen Daten (es wurden mit Hilfe der Photozelle die Absorptionskurven aufgenommen) die relative Größe der Schwankungsamplituden bedeutend geringer als die empirischen Kurven anzeigen, und auch eine Variation der optischen Konstanten in den möglichen Grenzen führt zu keiner wesentlichen Verbesserung. Die vorläufig hypothetische Annahme, statt der Schwankungen des absorbierten Lichtes jene der Lichtintensität in der Oberfläche der Schicht für den Wellenzug der lichtelektrischen Ausschläge verantwortlich zu machen[1]), ergab nun eine überraschend gute Anpassung an die Beobachtungen, wobei im allgemeinen (in Ermangelung der *genauen* optischen Daten bleibt hierüber noch eine gewisse Unsicherheit bestehen) noch eine durchaus stetige, nichtperiodische Zunahme der lichtelektrischen Ausbeute bei den dünnsten Schichten zu berücksichtigen ist (siehe Kurve *a* in Fig. 3, 5, die nach der Theorie eine Horizontale sein müßte, was z. B. für Fig. 4 ungefähr zutrifft). Die Berechnung erfolgt hierbei in der Weise, daß die den relativen Schwankungen des reflektierten Lichtes

$$J_r = \frac{\left[\left(n_2 - \frac{n_3}{n_2}\right)^2 + (n_3 - 1)^2 + \varkappa_3^2 n_3^2\left(1 + \frac{1}{n_2^2}\right)\right]\operatorname{Cos} 4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + 2\left[\left(n_2 - \frac{n_3}{n_2}\right)(n_3 - 1) - \frac{\varkappa_3^2 n_3^2}{n_2}\right]\operatorname{Sin} 4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + c\cos 4\pi\frac{d}{\lambda_2} + d\sin 4\pi\frac{d}{\lambda_2}}{a\operatorname{Cos} 4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + b\operatorname{Sin} 4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + c\cos 4\pi\frac{d}{\lambda_2} + d\sin 4\pi\frac{d}{\lambda_2}}, \quad (3)$$

*a*, *b*, *c*, *d* wie in Gleichung (1).

[1]) Die Anregung zu dieser Idee verdanke ich einer Aussprache mit Herrn Dr. Joh. Jaumann über dieses Thema.

$J_r$ (Gl. 3) entsprechenden Amplituden des Lichtvektors von den als Einheit gesetzten Amplituden des einfallenden Lichtes in Abzug gebracht werden $\left(1 - \frac{e_r}{e_e} = \frac{e_e - e_r}{e_e}\right)$. Das Quadrat dieses Ausdruckes ist proportional dem Amplitudenquadrat des in der Schichtoberfläche schwingenden Lichtvektors, und zwar in gleicher Weise für alle so berechneten Schwankungsextreme.

Inwiefern diese Annahme, die sich hier so gut bewährt, mit der bisher festgehaltenen Proportionalität zwischen lichtelektrischem Effekt und absorbierter Lichtenergie in Einklang zu bringen wäre, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Es sei nur darauf hingewiesen, daß diese Proportionalität keine unbedingte ist, da sie ja nicht nur in den selektiven Bereichen durchbrochen wird, sondern auch in den die Abhängigkeit von der Schichtdicke betreffenden Fällen durch eine Zusatzhypothese ergänzt werden muß.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. E. Lohr für seine Ratschläge und die Unterstützung meiner Arbeiten, Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer für die leihweise Überlassung des Monochromators meinen besten Dank aussprechen.

*Brünn*, Physik. Institut der Deutschen Technischen Hochschule, Januar 1933.

# Zusammenhang zwischen Eigenschwingung und selektivem äußeren lichtelektrischen Effekt.

## III. Verhalten von Teerfarbstoffen im Ultraviolett.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1933.)

**Im Anschluß an die in zwei vorangehenden Mitteilungen durchgeführte Untersuchung von Teerfarbstoffen im sichtbaren Spektralbereich und von Metallen im Ultraviolett werden hier Teerfarbstoffe im Ultraviolett auf ihr lichtelektrisches Verhalten hin untersucht. Auch hier wird übereinstimmend mit den früheren Ergebnissen ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen äußerem selektivem lichtelektrischem Effekt und optischer Eigenschwingung nachgewiesen.**

In einer früheren Mitteilung[1]) hatte ich über den selektiven lichtelektrischen Effekt berichtet, der bei einigen untersuchten Farbstoffen am Orte der im sichtbaren Spektralbereich gelegenen Eigenschwingungen auftritt. Diese Farbstoffe wurden nun weiter im kurzwelligen Ultraviolett untersucht, wo bei ihnen der Anstieg der lichtelektrischen Empfindlichkeit erst beginnt. Die Versuchsanordnung war die bereits früher beschriebene[1]). Als Lichtquelle diente das H-gefüllte Lausche Entladungsrohr. Dessen indirekt ermittelte Energiekurve ist bereits in einer vorangehenden Mitteilung dargestellt[1]). Sie fällt von ungefähr 230 mμ stark ab, doch reichte die Intensität hin, um die Messungen bis zur Durchlässigkeitsgrenze in Luft ($\lambda = 186$ mμ) durchführen zu können.

Orientierende Vorversuche zur Bestimmung der Sättigungsspannung ließen erkennen (Fig. 1a), daß die Sättigungsgrenze im Bereich von 50 bis 100 Volt liegt[2]). Es wurde demgemäß mit einer Anodenspannung von ungefähr 100 Volt gearbeitet. Die gewöhnlich benutzte Schichtdicke betrug 0,5 μ, zu Kontrollmessungen wurden auch andere Schichtdicken herangezogen. Es erscheint notwendig, die Farbstoffschichten für diese Messungen jedesmal frisch herzustellen, da sie im Laufe der Zeit Veränderungen erfahren, die sich in der Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit, der Sättigungsgrenze, der Ausprägung des Wellenzuges im Verlauf der lichtelektrischen Kurve (siehe weiter unten) und schließlich in der Lage

[1]) F. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 1933.

[2]) Siehe auch die eingehender durchgemessenen Sättigungskurven für unzerlegtes Licht, ZS. f. Phys. 81, 66, 1933.

der selektiven Maxima zu erkennen gibt. Beispielsweise zeigte eine Methylviolettschicht nach 10 Monaten (sie wurde in trockener Luft unter einem Glassturz aufbewahrt) eine ungefähr 100fache Steigerung der lichtelektrischen Ausschläge und keine Spur mehr des sonst bei diesem Farbstoff deutlich ausgeprägten Wellenzuges[1]) in der lichtelektrischen Kurve (siehe Fig. 6b, b'), während die lichtelektrischen Maxima zwar erhalten sind, aber teilweise etwas verschoben erscheinen. Die Sättigung war in diesem Falle praktisch schon bei ungefähr 5 Volt erreicht (Fig. 1b). Ein anderes Verhalten zeigten 4 Monate alte Fuchsinschichten. Sie ergaben bei der normal benutzten Anodenspannung (100 Volt) von ungefähr 210 mμ an einen raschen Abfall der lichtelektrischen Kurve (auch bei Umrechnung auf gleiche absorbierte Energie, siehe Fig. 2), während ihre lichtelektrische

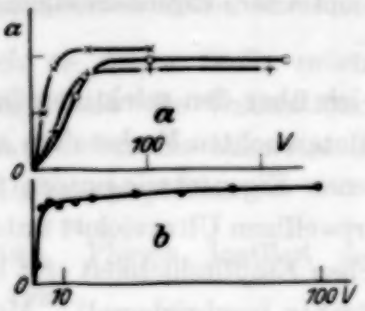



Fig. 1.

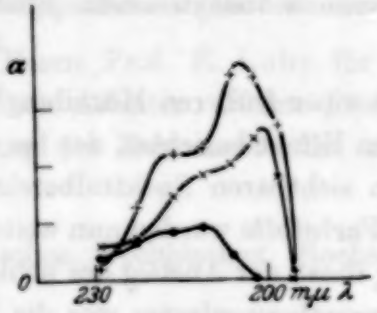



Fig. 2.

Empfindlichkeit in dem übrigen Spektralbereich keine wesentliche Änderung (gegenüber einer frischen Schicht) aufwies. Der Wellencharakter kommt auch hier nicht zum Ausdruck, das selektive Maximum bei ungefähr 220 mμ jedoch ist erhalten, nur schwächer und ein wenig nach kürzeren Wellen verschoben.

Untersucht wurden sechs Farbstoffe: Fuchsin (Rosanilinhydrochlorid), Chinolinblau (Cyanin), Brillantgrün (Äthylgrün), Patentblau, Eosin (älterer Herkunft, wahrscheinlich Eosin G) und Methylviolett. Da im kurzwelligen Ultraviolett für diese Farbstoffe gar keine optischen Daten bisher vorliegen, versuchte ich mit Hilfe der Photozelle wenigstens provisorisch den Verlauf der Absorption für diese Farbstoffe festzustellen. Hierzu wurde von der auf einer Quarzplatte befindlichen Farbstoffschicht das einfallende und austretende Licht gemessen. Die genaue Berechnung müßte nach der früher

[1]) Die Ursache dieses Ausfalles der Wellen wird wohl in Störungen der Gleichmäßigkeit der Schichtdicke bzw. der Schichtoberfläche zu suchen sein, die sich bei längerem Lagern der Schicht geltend machen.

von mir abgeleiteten Formel erfolgen[1]), welche auch einen periodischen Verlauf der Absorption in dünnen Schichten anzeigt. Die Ausprägung dieses periodischen Effektes hängt von den optischen Konstanten ab,

$$J_a = \frac{8\,n_3\left(\operatorname{Cos} 4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} - 1\right) + 4n_3\left[\frac{n_2}{n_3} + \frac{n_3}{n_2}(1+\varkappa_3^2)\right]\operatorname{Sin} 4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2}}{a\operatorname{Cos} 4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + b\operatorname{Sin} 4\pi\varkappa_2\frac{d}{\lambda_2} + c\cos 4\pi\frac{d}{\lambda_2} + d\sin 4\pi\frac{d}{\lambda_2}}. \qquad (1)$$

($a, b, c, d$ = Konstantenkomplexe, $\lambda_2$ = Wellenlänge in der Schicht), wird daher als Funktion der Wellenlänge $\lambda$ einen nach Phase und Größe der Amplitudenschwankung veränderlichen Verlauf haben. Setzt man wie üblich die Größe der lichtelektrischen Ausschläge proportional der absorbierten Lichtenergie, so ist auch im Verlauf der lichtelektrischen Kurve ($\alpha = f_{(\lambda)}$) das Auftreten eines Wellenzuges zu erwarten. Sehr kräftig erscheint dieser wellenartige Gang der lichtelektrischen Ausschläge bei Fuchsin, Eosin und Methylviolett, bei den anderen drei Farbstoffen kamen die Wellen bedeutend schwächer zum Ausdruck [wohl infolge schlechter Spiegelbildung bei dünnen Schichten[2])]. Nach der Umrechnung auf gleiche einfallende Energie läßt die durch die Wellen durchgelegte Schwerpunktslinie bei jedem der sechs Farbstoffe mehr oder weniger deutlich hervortretende selektive Maxima erkennen, die auch nach Umrechnung mit Hilfe der provisorischen Absorptionskurve in unverminderter Stärke erhalten bleiben (wie beispielsweise aus Fig. 3 bis 6 zu ersehen ist). Für die Feststellung des selektiven Effektes überhaupt kann dieses Resultat als zuverlässig gelten, da eine Nachrechnung mittels der genauen Formel (unter Benutzung der für Ag bekannten und für die Farbstoffe ungefähr ermittelten optischen Daten) zeigt, daß der Unterschied einige Prozent nicht übersteigen wird.

Da der Charakter des Wellenzuges von der Schichtdicke abhängig ist, wurde eine Kontrollmessung mit einer anderen Schichtdicke durchgeführt, wobei sich eine genaue Übereinstimmung in der Lage des stark ausgeprägten selektiven Maximums bei Fuchsin ergab. Auch an den in Fig. 2 dargestellten lichtelektrischen Kurven alter Fuchsinschichten ist diese Übereinstimmung zu erkennen, desgleichen wenigstens teilweise bei einer älteren Methylviolettschicht (Fig. 6).

Ein Vergleich der lichtelektrischen Kurven läßt erkennen, daß sich die selektiven Maxima auf bestimmte Spektralbereiche verteilen, die für

---

[1]) F. Hlučka, ZS. f. Phys. **38**. 589, 1926.

[2]) Mit stärkeren Schichten (1,65 $\mu$) konnten die Wellen wenigstens in gewissen Spektralbereichen deutlich erhalten werden.

die genannten sechs Farbstoffe die gleichen sind. Es entfallen auf den Bereich $\lambda = 190$ bis 205 mμ je eine (oder zwei?) auf die Bereiche $\lambda = 220$

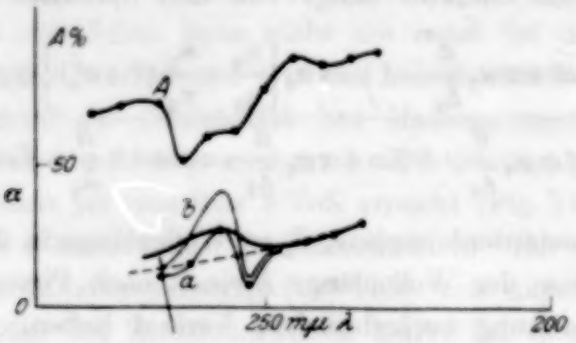



Fig. 3.

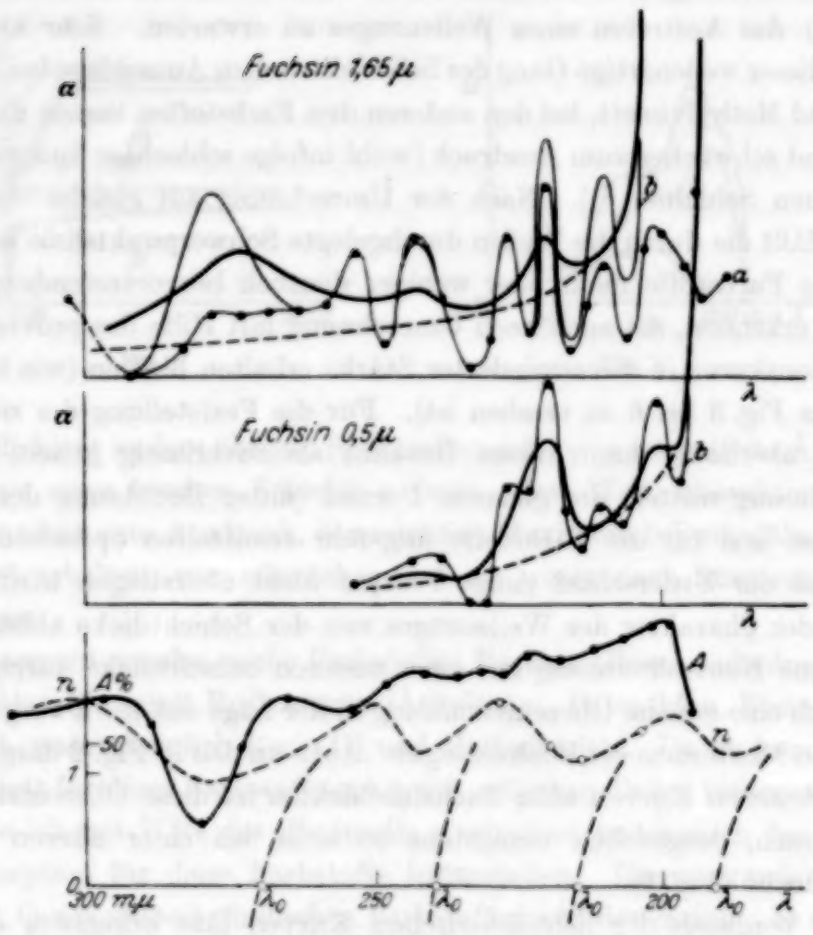



Fig. 4.

bis 230, 240 bis 255, 260 bis 280 mμ je ein selektives Maximum. Es deutet dies auf ein analoges optisches Verhalten dieser Farbstoffe hin, worauf weiter unten noch verwiesen wird.

Als Charakteristikum wäre noch zu erwähnen, daß am Orte des selektiven Maximums die Wellenausprägung bedeutend verstärkt erscheint. Es könnte dies (wenigstens zum Teil) im Sinne der Formel (1) auf größeren Brechungsindex und kleinere Absorptionskonstante an der betreffenden Stelle zurückzuführen sein. Der Verlauf der Dispersionskurve kann aus dem Wellenzug der lichtelektrischen Ausschläge und unter Berücksichtigung

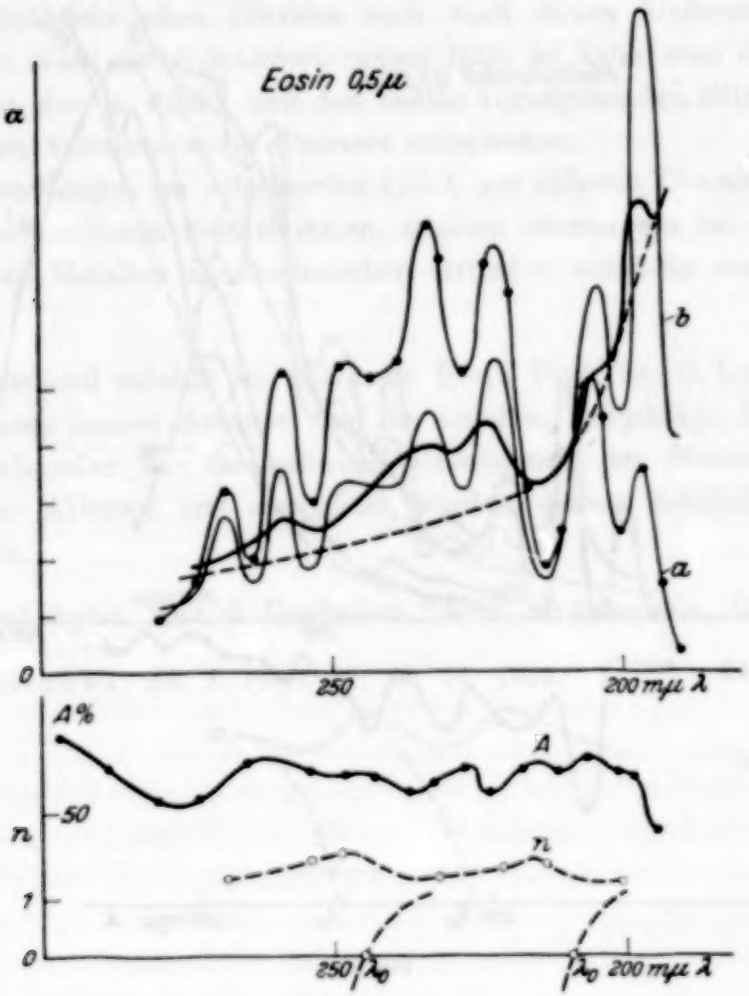



Fig. 5.

der Absorptionskurve wenigstens stückweise rekonstruiert werden. Liegt nämlich auf dem Wellenbereich $(\lambda'' - \lambda')$ eine Halbwelle, so gilt die Beziehung

$$4\pi d\left(\frac{n''}{\lambda''} - \frac{n'}{\lambda'}\right) = \pi \qquad (2)$$

($\lambda$ = Wellenlänge in Luft). Diese Differenz kehrt am aufsteigenden und absteigenden Ast der Dispersionskurve ihr Vorzeichen um (wegen des

steileren Abfalls der Dispersionskurve im anomalen Gebiet). An den Übergangsstellen wird hiernach der Wellenverlauf der lichtelektrischen Kurve eine deutliche Unregelmäßigkeit aufweisen, was auch tatsächlich zu beobachten ist (z. B. für Eosin und Methylviolett bei 245 mμ). Ferner kann gemäß Gleichung (1) der Brechungsindex aus dem Wellenzug der lichtelektrischen Ausschläge, die als Funktion der Schichtdicke mit mono-

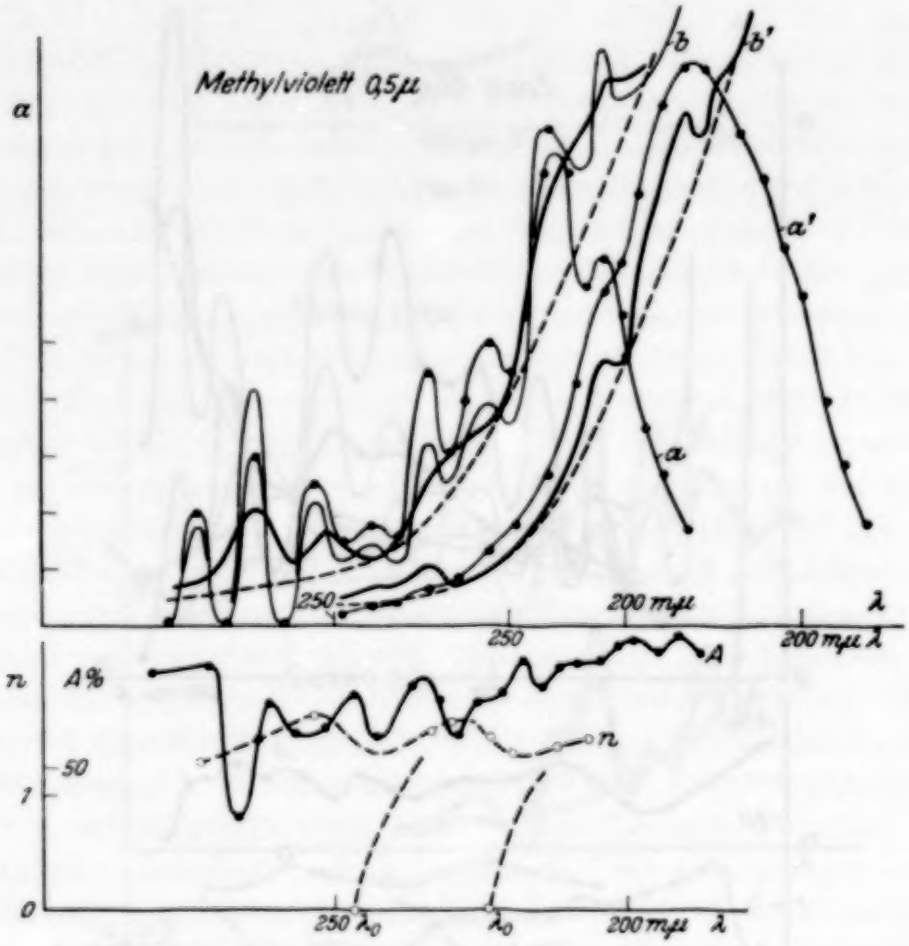



Fig. 6.

chromatischem Licht erhalten werden, berechnet werden, wie ich dies in der vorangehenden Mitteilung gezeigt habe. Unter diesen Voraussetzungen habe ich die Dispersionskurven ungefähr zu rekonstruieren versucht und es läßt sich eine gute Übereinstimmung ihrer Lage mit derjenigen der Absorptionskurven konstatieren (Fig. 3 bis 6). Danach lassen sich für die Farbstoffe beispielsweise folgende Eigenschwingungen feststellen: 1. für Fuchsin bei ungefähr 205, 220, 240, 270 mμ; 2. für Eosin bei ungefähr 200, 225, 240, 260 mμ; 3. für Methylviolett bei ungefähr 205, 230, 250,

265 mμ. Ähnliche Werte ergeben sich auch für die drei anderen genannten Farbstoffe. Diese sechs Farbstoffe zeigen also im Ultraviolett ein fast identisches optisches Verhalten, das sich in dem Auftreten von Eigenschwingungen in der Nähe von $\lambda = 190, 220, 240, 270$ mμ zu erkennen gibt. Charakteristisch ist insbesondere der für alle diese Farbstoffe bei ungefähr 270 mμ liegende scharfe Einschnitt der Absorptionskurve, sowie der scharfe Abfall derselben bei ungefähr 200 mμ. *Da nun die Lage der selektiven lichtelektrischen Maxima auch nach diesen Meßergebnissen in unmittelbare Nähe der Eigenschwingungen fällt*, so kann man diesen Satz als Resultat der in dieser und den beiden vorangehenden Mitteilungen [1]) dargestellten Versuche wohl *allgemein* aussprechen.

Untersuchungen im *polarisierten* Licht, zur näheren Charakterisierung der hier beobachteten Selektivitäten, mußten ebenso wie bei den früher untersuchten Metallen aus technischen Gründen vorläufig zurückgestellt werden.

Abschließend möchte ich nochmals Herrn Prof. Dr. E. Lohr für die Unterstützung meiner Arbeiten und die erteilten Ratschläge, Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer für die leihweise Überlassung des Monochromators, womit diese Arbeiten erst ermöglicht wurden, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

*Brünn*, Physik. Inst. d. Deutschen Techn. Hoschschule, Januar 1933.

[1]) F. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 76, 1933.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

# Die Glimmentladung in hochgradig trockenen Molekülgasen.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1933.)

Bei hochgradigem Trocknen durch Einbringen von $P_2O_5$ in das Entladungsgefäß selbst (und Verdampfen von Kalium in ihm bei Stickstoff) ergeben sich in Molekülgasen folgende Erscheinungen: 1. Bei Wasserstoff entsteht eine neue, außerordentlich farbenprächtige Form der Glimmentladung mit purpurroter erster Kathodenschicht, dunkelrotem Dunkelraum, tiefrotem schmalem Glimmlichtsaum, an den sich eine nach der Anode hin verblassende, leuchtend blaue Zone anschließt. Spektral werden diese Farben durch vier Linien sehr großer Intensität hervorgerufen, die in verschiedenen Abständen von der Kathode plötzlich ihre große Intensität erhalten. Die neue Entladungsform ist zunächst „bunter Wasserstoff" genannt worden. 2. Stickstoff wird chemisch so aktiv, daß er alle Metalle einschließlich Platin sofort nitriert. Die Stromdichte des normalen Kathodenfalles ist nur etwa ein Zehntel der früher an gewöhnlichem Stickstoff gemessenen. An nitridfreiem Platin beträgt der normale Kathodenfall nur 166 Volt. 3. Sauerstoff wird ebenfalls chemisch sehr aktiv. Die Stromdichte des normalen Kathodenfalles ist kaum ein Drittel der früher gemessenen.

Sollen bei Untersuchungen über Glimmentladungen störende Randwirkungen der Elektroden und störende Gefäßwände vermieden werden, so sind große Elektroden und große Gefäße nötig. Es müssen also Rezipienten verwandt und auf die Ausheizung der Gefäße und das Ausglühen der Elektroden muß verzichtet werden. Die Reinheit des Gases und der Elektroden muß durch wiederholtes Spülen und Evakuieren unter starker Entladung angestrebt werden. In dieser Weise ist in der Regel gearbeitet worden. Schaufelberger[1]) hat jedoch schon vor längerer Zeit gezeigt, daß dieses nicht genügt, sondern daß sich abweichende Werte für den normalen Kathodenfall und die normale Stromdichte ergeben, wenn die Gase im Gefäß hochgradig dadurch getrocknet werden, daß $P_2O_5$ in das Entladungsgefäß selbst hineingebracht wird. Schaufelberger führte seine Untersuchungen nur mit Luft durch. Seine Versuche haben zwar genügend Beachtung, aber bisher kaum Nachahmung gefunden.

Deshalb wurde sein Verfahren auf die drei Molekülgase: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff angewandt, indem ein Teller mit $P_2O_5$ in den Rezi-

[1]) A. Schaufelberger, Ann. d. Phys. **73**, 21, 1924.

pienten selbst hineingestellt wurde. Außer der hochgradigen Trocknungsfähigkeit hat $P_2O_5$ noch die angenehme Eigenschaft, daß es in Wasserstoff die letzten Spuren von Sauerstoff und in Sauerstoff die letzten Spuren von Wasserstoff beseitigt, sobald längere Zeit eine Glimmentladung durch das Gas geschickt wird. Denn diese vereinigt Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasserdampf, der sofort vom $P_2O_5$ absorbiert wird. Bei der Untersuchung von Stickstoff wurden außer der Trocknung durch $P_2O_5$ noch die letzten Spuren von Sauerstoff dadurch beseitigt, daß im Rezipienten ein Rohr aus Pt-Folie angeordnet war, das mit Wechselstrom geheizt werden konnte und in dem sich ein Gasrohr mit metallischem Kalium befand. Nach hochgradigem Evakuieren des Rezipienten wurde das Kalium ganz langsam verdampft und bildete oben in der Rezipientenglocke einen schönen metallischen Spiegel großer Oberfläche, der den danach eingelassenen Stickstoff völlig rein hielt.

### *1. Anordnung des Rezipienten und der Elektroden.*

Fig. 1 zeigt den Aufbau des Rezipienten. Die Glasglocke wurde ohne Fett auf die schmiedeeiserne Grundplatte aufgesetzt und außen mit Klebwachs umgossen. Infolge der starken Abkühlung durch die dicke Eisenplatte vermag das Klebwachs nicht in den kapillaren Raum zwischen Glockenfuß und Eisen einzudringen. Diese Dichtung bewährte sich sehr gut. Nie wurden störende Fettdämpfe bemerkt. Im Rezipienten waren isoliert über der Grundplatte teils ein zylindrischer Eisenklotz von 50 cm² Stirnoberfläche, ein ihn umhüllender Ring von gleicher freier Oberfläche und ein diesen umhüllender Schutzring angeordnet. Teils war der Klotz durch zwei halbzylindrische Klötze gleicher Gesamtgröße ersetzt, von denen der eine mit Platinfolie bedeckt war. Darüber befand sich ebenfalls aus Eisen eine große Elektrode von 340 cm² freier Fläche, die auf der Rückseite durch eine isolierte Al-Platte gegen das Herumgreifen der Entladung nach oben geschützt war. Diese obere Elektrode konnte mittels eines im Glasrohr $G$ befindlichen Eisenzylinders, der zugleich als Gegengewicht diente, und der Magnetspule $M$ in der Höhe verstellt werden. Die Elektrode und der sie ausbalancierende Eisenzylinder wogen je 600 g. Zwecks Strom-

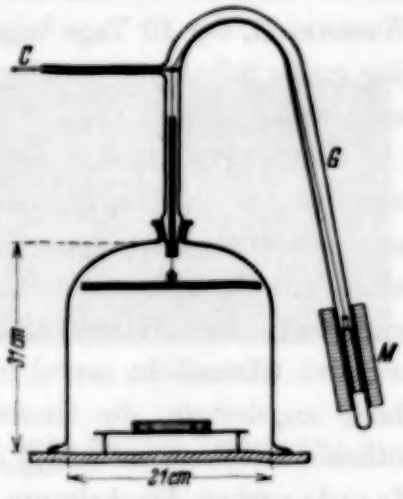


Fig. 1.

zuführung war der aus Kupferlitze bestehende Haltedraht durch ein Auge des dicken Kupferdrahtes $C$ geführt, den er gut berührte. Auf dem Glasrohr $G$ befand sich eine Millimeterskale, die unmittelbar die Höhe der beweglichen Elektrode über den festen abzulesen erlaubte. Die Anordnung bewährte sich sehr gut. Die Höhe der Elektrode ließ sich bequem auf Bruchteile eines Millimeters einstellen.

### *II. Die Versuche.*

*a) Wasserstoff.* Wird Wasserstoff, der elektrolytisch entwickelt und über Phosphorpentoxyd getrocknet ist, in einen derartigen Rezipienten nach längerem gründlichen Spülen eingelassen, so zeigt die Glimmentladung das bekannte Bild: rotviolette erste Kathodenschicht, schwach rotviolett leuchtenden Hittorfschen Dunkelraum, ein weißlich-rosa Glimmlicht von nicht leicht zu definierender Tönung und eine bleiche Anodenglimmhaut. Eine positive Säule existiert bekanntlich in weiten Gefäßen bei mäßigen Gasdrucken nicht.

Spektral zeigt das Glimmlicht die vielen Linien des zweiten Wasserstoffspektrums und in etwa gleicher Intensität die Balmerlinien und unterscheidet sich nicht wesentlich vom Spektrum der Anodenglimmhaut. Auch Wasserstoff, der 10 Tage lang im Rezipienten gestanden hatte, in dem sich eine große Schale mit frischem $P_2O_5$ befand, verhält sich beim Einschalten nicht anders.

Wurde dagegen der Wasserstoff einer Dauereinschaltung unterworfen, wobei es einerlei war, ob er frisch eingelassen war, oder tagelang gestanden hatte, wofern nur $P_2O_5$ im Rezipienten selbst war, so änderte sich das Aussehen der Entladung vollkommen. Die erste Kathodenschicht wurde leuchtender, der Hittorfsche Dunkelraum erhielt ein warmes Rot und das negative Glimmlicht zerfiel in zwei gut abgegrenzte Zonen. Die der Kathode zugekehrte, die Grenze gegen den Dunkelraum bildende war ein rötliches Rosa, an sie schloß sich ziemlich scharf abgegrenzt eine nach dem Faradayschen Dunkelraum hin verblassende leuchtend hellblaue Zone.

Wurde die Entladung durch Erhöhung der Stromdichte anomal gemacht, so daß der Kathodenfall etwa 50 bis 100 Volt über dem normalen war, so wurde die Entladung außerordentlich farbenprächtig. Erste Kathodenschicht und der Hittorfsche Dunkelraum wurden tiefrot, der letzte natürlich entsprechend dunkler, die erste rosa Glimmzone wurde ebenfalls tiefrot und zog sich zu einer schmalen, scharf abgesetzten Zone zusammen (bei 1 Tor war sie etwa 1 mm dick), während die blaue Zone außerordentlich hell wurde und sich weit in den Faradayschen Dunkelraum hinein all-

mählich verblassend erstreckte. Fig. 2 und 3 geben eine schwache Andeutung der Schönheit der Erscheinung. Fig. 2 ist durch ein Rotfilter, Fig. 3 durch ein Blaufilter aufgenommen. Die rechten, kurz belichteten Hälften beider Aufnahmen lassen die Unterschiede gut erkennen. Im roten Bilde sehr helle erste Kathodenschicht, schwach erhellter Fallraum, schmales beiderseits gut abgesetztes Glimmlicht, alles im wesentlichen durch $H_\alpha$ gebildet. Im blauen Bilde matte erste Kathodenschicht, dunklerer Fallraum, breites, ganz allmählich nach dem Faradayschen Dunkelraum hin verblassendes

3 Min. 1 Min. $1^1/_2$ Min. $^1/_2$ Min.

Fig. 2. Fig. 3.

Durch Rotfilter Durch Blaufilter

Negatives, schwach anomales Glimmlicht in buntem Wasserstoff von 1,2 Tor bei 10 mA und 380 Volt Kathodenfall.

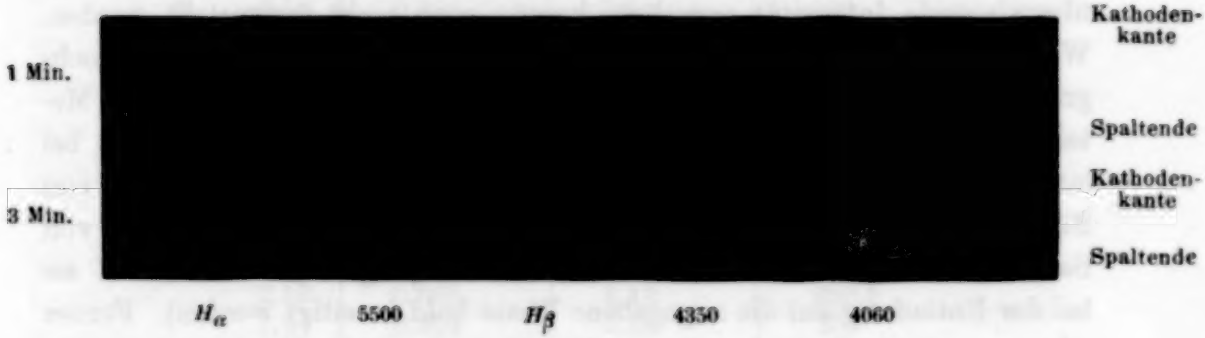



Fig. 4.

Spektralaufnahme des bunten Wasserstoffes. Scharfes Bild von Dunkelraum und Glimmlicht auf dem Spalt.

Leuchten. Die scharfe Glimmzone des roten Bildes ist im blauen Bilde in keiner Weise zu erkennen.

Werden die beiden Glimmentladungen, die des gewöhnlichen und die des umgeformten Wasserstoffes in zwei Gefäßen nebeneinander eingeschaltet, so erklärt jeder Unbefangene, daß es sich um Entladungen in zwei durchaus verschiedenen Gasen handeln müsse. Wir haben in der Literatur nichts über diese neue Entladung finden können und glauben nicht, daß sie jemals früher beschrieben worden ist.

Spektral zeigt sich nach Fig. 4, daß $H_\alpha$ schon an der Kathode mit großer Intensität einsetzt und im Glimmlicht nach der Anode zu allmählich verblaßt (Linie Nr. 1). $H_\beta$ (Linie Nr. 3) verhält sich ähnlich, wird aber, wie weitere Aufnahmen ergeben haben, um so schwächer, je bunter der Wasserstoff durch die Reinigung wird. Die Grenze zwischen Dunkelraum und Glimmlicht entsteht durch das scharfe Ansteigen der Intensität der Linie Nr. 2 (etwa 5500 Å) und vielleicht Nr. 5 (etwa 4060 Å), während die Linie Nr. 4 (etwa 4350 Å) ihre größte Intensität erst hinter der Glimmkante erreicht. Die drei Linien Nr. 2, 4 und 5 geben dann gemeinsam den leuchtend blauen, nach der Anode hin verblassenden Teil des Glimmlichtes. In der unteren, länger belichteten Aufnahme sind im Original einige Linien des Viellinienspektrums schwach angedeutet. Auch sie verschwinden um so mehr, je bunter der Wasserstoff wird. Dagegen bleibt das Viellinienspektrum in der Anodenglimmhaut bestehen. Diese geht bei der Umwandlung des Wasserstoffes aus der bleichen in eine warm rosa Farbe über.

Namentlich im anomalen Gebiet gehört diese neue Entladungsform zu den farbenprächtigsten, die es bei Glimmentladungen überhaupt gibt. Auf Grund welcher Umwandlung des Wasserstoffs während der Dauereinschaltung die Linien Nr. 2, 4 und 5, die bei gewöhnlichem Wasserstoff in keiner Weise hervortreten, an der Grenze des Faradayschen Dunkelraumes eine derart überwiegende Intensität erreichen, konnte noch nicht festgestellt werden. War vor dem Einlassen des Wasserstoffs im Entladungsgefäß mit hochgradig trockenem Stickstoff gearbeitet worden, der die vorhandenen Metalle nitriert hatte, so gelang die Umbildung des Wasserstoffs selbst bei lange andauerndem Spülen unter Entladung auf keine Weise. Spuren von Stickstoff scheinen die Umbildung zu vereiteln, während Spuren von Sauerstoff weniger schädlich zu sein scheinen (abgesehen davon, daß sie bei der Entladung auf die angegebene Weise bald beseitigt werden). Ferner schien es, als ob die bunten Farben vor einer Pt-Kathode mäßig, vor einer Fe-Kathode gut, vor einer Cu-Kathode am leuchtendsten hervortreten.

Diese Erscheinungen sowie das Spektrum der Entladung sollen später näher untersucht werden.

Zur kurzen Kennzeichnung sei diese neue Modifikation „bunter Wasserstoff" genannt.

Zunächst wurde die Stromdichte und der normale Kathodenfall als Funktion des Gasdruckes gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1. Sie zeigt, daß der Wert $j/p^2$, der nach den Ähnlichkeitsgesetzen konstant sein sollte, nicht völlig konstant ist, sondern mit dem Gasdruck etwas ansteigt.

Zum Vergleich wurden mit den gleichen Elektroden im gleichen Gefäß, aus dem lediglich das $P_2O_5$ entfernt war, die Stromdichte und der normale Kathodenfall der gewöhnlichen Wasserstoffglimmentladung aufgenommen, nachdem der Wasserstoff vor dem Einleiten über $P_2O_5$ gründlich getrocknet war. Tabelle 2 zeigt, daß zwar der normale Kathodenfall in gewöhnlichem Wasserstoff rund 30 Volt größer ist, als in buntem, die Werte von $j/p^2$ sich dagegen kaum unterscheiden. Daß die $V_n$-Werte der Tabelle 1, 1 so schwanken, rührt von der Zusammenziehung der an einer ganzen Anzahl verschiedener Eisenkathoden erhaltenen Werte zur Mittelbildung her.

Tabelle 1.

Normale Stromdichte und normaler Kathodenfall des bunten Wasserstoffs.

| $p$ Tor | $j$ A/cm² | $j/p^2$ A/cm² · Tor² | $V_n$ Volt |
|---|---|---|---|
| | 1. An einer Eisenkathode. | | |
| 13,1 | $10{,}9 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}38 \cdot 10^{-5}$ | 290 |
| 8,49 | 4,82 | 6,68 | 283 |
| 6,58 | 3,24 | 7,48 | 286 |
| 5,63 | 2,10 | 6,62 | 292 |
| 4,88 | 1,56 | 6,55 | 289 |
| 4,09 | 1,01 | 6,03 | 291 |
| 3,22 | 0,586 | 5,64 | 292 |
| 2,54 | 0,358 | 5,54 | 302 |
| 2,12 | 0,244 | 5,42 | 297 |
| 1,69 | 0,146 | 5,12 | 295 |
| 1,20 | 0,066 | 4,58 | 316 |
| | 2. An einer Platinkathode. | | |
| 9,74 | $6{,}28 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}62 \cdot 10^{-5}$ | 281 |
| 7,27 | 3,70 | 7,00 | 281,5 |
| 6,15 | 2,56 | 6,78 | 281,5 |
| 4,45 | 1,32 | 6,67 | 282,5 |
| 3,12 | 0,595 | 6,12 | 283,5 |
| 2,44 | 0,354 | 5,94 | 285 |
| 1,81 | 0,176 | 5,37 | 288 |

Tabelle 2.

Normale Stromdichte und normaler Kathodenfall des gewöhnlichen Wasserstoffs an einer Platinkathode.

| $p$ Tor | $j$ A/cm² | $j/p^2$ A/cm² · Tor | $V_n$ Volt |
|---|---|---|---|
| 7,88 | $3{,}76 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}07 \cdot 10^{-5}$ | 326 |
| 5,95 | 2,16 | 6,12 | 327 |
| 4,30 | 1,05 | 5,68 | 328 |
| 3,42 | 0,628 | 5,37 | 332 |
| 2,62 | 0,400 | 5,83 | 338 |
| 2,00 | 0,200 | 5,00 | 343 |

Tabelle 3.
Optische Dicke des normalen Fallraumes an einer Platinkathode.

| Bunter Wasserstoff | | | Gewöhnlicher Wasserstoff | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $p$ Tor | $d_n$ cm | $p \cdot d_n$ Tor · cm | $p$ Tor | $d_n$ cm | $p \cdot d_n$ Tor · cm |
| 3,90 | 0,259 | 1,01 | 4,30 | 0,244 | 1,05 |
| 3,10 | 0,331 | 1,03 | 3,42 | 0,301 | 1,03 |
| 2,54 | 0,403 | 1,02 | 2,62 | 0,401 | 1,05 |
| 2,17 | 0,473 | 1,03 | 2,00 | 0,567 | 1,13 |

Ferner finden sich in Tabelle 3 einige Messungen der optischen Fallraumdicke in Abhängigkeit vom Druck für beide Entladungen. Auch hier ergibt sich kein wesentlicher Unterschied.

In einer früheren Arbeit waren folgende Werte für den gewöhnlichen Wasserstoff an einer Eisenkathode gemessen worden:

| $j/p^2$ A/cm² | $V_n$ Volt | $p \cdot d_n$ Tor · cm |
|---|---|---|
| $9{,}96 \cdot 10^{-5}$ | 250 | 0,900 |

Anscheinend war der damals benutzte Wasserstoff nicht so trocken, wie der jetzt als „gewöhnlich" bezeichnete.

*b) Stickstoff.* Der in gleicher Weise wie der Wasserstoff getrocknete und obendrein durch verdampftes Kalium extrem gereinigte Stickstoff zeigte keine sehr ausgesprochene Änderung der Farben, wenn auch die Farbe des Hittorfschen Dunkelraumes aus Violett in ein reines, tiefes Blau überging.

Dagegen entwickelte der ganz reine und trockene Stickstoff höchst unangenehme Eigenschaften. Nach dem Einschalten der Glimmentladung überzogen sich nämlich nicht nur die Elektroden, sondern ganz besonders auch die in unmittelbarer Nähe der Entladung befindlichen Metallteile mit einer Schicht, die anfangs die Interferenzfarben dünner Blättchen zeigte, später bei größerer Dicke dunkelbraun wurde. Gleichzeitig stieg der normale Kathodenfall beträchtlich an.

Der erste Verdacht war, daß sich Fettdämpfe eingeschlichen hätten, denn bei ihnen entstehen ähnliche Erscheinungen. Der Verdacht erwies sich jedoch alsbald als unhaltbar. Es wurde dann die Entladung fortgesetzt, bis auf dem Eisen eine für eine chemische Analyse hinreichende Menge entstanden war. Herr Dr. Gruner hatte die Liebenswürdigkeit, sie zu analysieren, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Er stellte fest, daß die Schicht aus Ferronitrid bestand. Ein zweiter Versuch mit Kupferpulver als Kathode führte zur Bildung von Cupronitrid. Das heißt also, daß der in der angegebenen Weise behandelte Stickstoff chemisch außerordentlich aktiv wird.

Der normale Kathodenfall stieg bei der Bildung des Ferronitrids bis auf 420 Volt. Der Anstieg des Kathodenfalls setzt sogleich nach dem Einschalten ein und erreicht große Beträge, ehe die Nitridschicht so dick geworden ist, daß sie sich optisch bemerkbar macht, so daß die Gefahr von Fehlmessungen hier sehr groß ist.

Wegen dieser schnellen Nitridbildung erschien die Untersuchung der Stickstoffentladung an allen chemisch angreifbaren Metallen zwecklos. Es wurden deshalb die Versuche lediglich mit Platin durchgeführt, weil angenommen wurde, daß dieses kein Nitrid bildet.

Diese Annahme erwies sich jedoch bald als irrig. Die Pt-Nitridschicht wurde zwar auf der Kathode selbst nie so stark, daß sie sichtbar wurde, gab sich aber durch den normalen Kathodenfall ohne weiteres kund.

Wurde nämlich die Pt-Kathode bei geringem Gasdruck mit hochanomalem Kathodenfall von über tausend Volt zur gründlichen Reinigung ihrer Oberfläche längere Zeit belastet und dann schnell mit mäßigem Gasdruck (etwa 1,5 Tor) der normale Kathodenfall bestimmt, so wurden Werte bis herunter zu 166 Volt gefunden. Wurde dann die Kathode bei größerem Gasdruck (z. B. 8 Tor) einige Zeit mit normaler Stromdichte belastet, so stieg der normale Kathodenfall alsbald auf 240 Volt. Beide Zustände konnten beliebig oft nacheinander durch das angegebene Verfahren reproduziert werden. Offenbar wird bei hohem Gasdruck, der zugehörigen großen Stromdichte und dem normalen Kathodenfall Platinnitrid gebildet und bei niedrigem Gasdruck und hohem Kathodenfall bei geringer Stromdichte durch das Ionenbombardement wieder zerstört.

Die folgende Tabelle 4 zeigt in der oberen Hälfte den reinen Zustand des Pt, wenigstens bei den ersten Versuchen. Gleichzeitig läßt sie erkennen, wie von Versuch zu Versuch der normale Kathodenfall ansteigt. Die untere Hälfte ist bei abnehmendem Druck an nitridbedecktem Pt aufgenommen. Innerhalb jeder der beiden Reihen ist $j/p^2$ befriedigend konstant, das Ähnlichkeitsgesetz also erfüllt. Beide Reihen zeigen gemeinsam, daß hochgradig trockener Stickstoff auch in elektrischer Beziehung sich sehr weitgehend von normal getrocknetem unterscheidet.

Mit einem normalen Kathodenfall von 166 Volt an Pt rückt Stickstoff mitten zwischen die Edelgase He, Ne, Ar.

Tabelle 4.

Normale Stromdichte und normaler Kathodenfall in hochgradig trockenem und reinem Stickstoff an einer Platinkathode.

| $p$ Tor | $j$ A/cm² | $j/p^2$ A/cm² · Tor² | $V_n$ Volt |
|---|---|---|---|
| | 1. Reine Platinkathode. | | |
| 1,34 | $0{,}108 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}02 \cdot 10^{-5}$ | 171 |
| 1,67 | 0,139 | 4,98 | 166 |
| 2,21 | 0,228 | 4,67 | 168 |
| 2,75 | 0,396 | 5,23 | 172 |
| 3,12 | 0,520 | 5,34 | 177 |
| 3,99 | 0,872 | 5,49 | 178 |
| 5,07 | 1,55 | 6,03 | 179 |
| 6,20 | 2,42 | 6,31 | 183 |
| 7,75 | 3,60 | 5,98 | 191 |
| | | Mittel: $5{,}56 \cdot 10^{-5}$ | |
| | 2. Nitridbedeckte Platinkathode. | | |
| 7,40 | $2{,}84 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}19 \cdot 10^{-5}$ | 232 |
| 6,50 | 1,91 | 4,53 | 232 |
| 5,58 | 1,46 | 4,69 | 232 |
| 4,90 | 1,07 | 4,46 | 230 |
| 4,06 | 0,764 | 4,64 | 228 |
| 3,28 | 0,516 | 4,79 | 227 |
| 2,72 | 0,368 | 4,97 | 223 |
| 2,30 | 0,265 | 5,02 | 223 |
| 1,86 | 0,159 | 4,58 | 222 |
| 1,37 | 0,086 | 4,59 | 222 |
| | | Mittel: $4{,}76 \cdot 10^{-5}$ | |

Tabelle 5.

Optische Dicke des normalen Fallraumes in Stickstoff an einer reinen Platinkathode.

| $p$ Tor | $d_n$ cm | $p \cdot d_n$ Tor · cm |
|---|---|---|
| 2,40 | 0,211 | 0,506 |
| 1,93 | 0,252 | 0,486 |
| 1,52 | 0,352 | 0,536 |
| | Mittel: | 0,51 |

$j/p^2$ war früher für normal getrockneten Stickstoff an Eisen zu $42{,}3 \cdot 10^{-5}$ A/cm² bestimmt worden, während jetzt an (dem hinsichtlich des Kathodenfalles von Eisen im allgemeinen nicht sehr abweichenden) Pt 4,76 bis $5{,}56 \cdot 10^{-5}$ A/cm² · Tor² gemessen werden. Die Stromdichte geht also durch das hochgradige Trocknen auf reichlich ein Zehntel herunter. Das erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß die Stromdichte des

Wasserdampfes $j/p^2 = 50\ \mathrm{A/cm^2 \cdot Tor^2}$ ist, vermutlich weil Wasserdampf negative Molekülionen bildet, die die positive Raumladung im Fallraum stark schwächen. Die geringe Stromdichte des normalen Kathodenfalles ist also bei Stickstoff ein gutes Kriterium hochgradiger Trockenheit.

Tabelle 5 enthält einige Werte der optischen Fallraumdicke. Früher war $p \cdot d_n$ zu 0,418 gemessen worden (an Fe).

Da der normale Kathodenfall in einem gegebenen Gas der Ablösearbeit der Kathodenoberfläche proportional ist[1]), dürfte die Ablösearbeit des Ferronitrids bedeutend größer sein als die des reinen Eisens. Daß der Kathodenfall nicht etwa durch einen Übergangswiderstand der Nitridschicht erhöht wurde, konnte auf zweierlei Weise festgestellt werden. Erstens suchte sich zwar das negative Glimmlicht sorgfältig die noch nicht nitrierten Stellen aus und kroch zu diesem Zweck selbst in schwer zugängliche Spalten, die Anodenglimmhaut dagegen ging nitridbedeckten Stellen durchaus nicht aus dem Wege. Zweitens wurde durch Versuche, die an anderer Stelle beschrieben werden, festgestellt, daß der Anodenfall auf einer Nitridschicht nur einige Volt höher war als auf reinem Eisen.

*c) Sauerstoff.* Optisch waren an dem hochgradig trockenen Sauerstoff keine auffälligen Änderungen zu bemerken. Die Daten des normalen Kathodenfalles finden sich in Tabelle 6 und 7. $j/p^2$ ist einigermaßen konstant. Als Mittel ergibt sich $18{,}8 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{A/cm^2}$, während früher an normal getrocknetem Sauerstoff an Eisen $60{,}6 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{A/cm^2}$ gemessen worden ist, also auch hier eine beträchtliche Verringerung der Stromdichte infolge der hochgradigen Trocknung. Der Kathodenfall an anderen Metallen als Pt wurde nicht untersucht, da der hochgradig trockene Sauerstoff anscheinend auch chemisch höchst aktiv ist. Ob die Werte der Tabellen 6 und 7 zu Pt

Tabelle 6. Normale Stromdichte und normaler Kathodenfall des Sauerstoffs an einer Platinkathode.

| $p$ Tor | $j$ A/cm² | $j/p^2$ A/cm · Tor² | $V_n$ Volt |
|---|---|---|---|
| 5,92 | $5{,}28 \cdot 10^{-5}$ | $15{,}1 \cdot 10^{-5}$ | 368 |
| 4,19 | 3,00 | 17,1 | 369 |
| 3,46 | 2,30 | 19,2 | 372 |
| 2,51 | 1,18 | 18,7 | 373 |
| 1,83 | 0,652 | 19,5 | 374 |
| 1,47 | 0,424 | 19,6 | 375 |
| 1,16 | 0,250 | 18,6 | 375 |
| 0,84 | 0,150 | 21,2 | 373 |
| | | Mittel: $18{,}8 \cdot 10^{-5}$ | |

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **24**, 52, 1924.

Tabelle 7.

**Optische Dicke des normalen Fallraumes an einer Platinkathode in Sauerstoff.**

| $p$ Tor | $d_n$ cm | $p \cdot d_n$ Tor · cm |
|---|---|---|
| 2,51 | 0,144 | 0,362 |
| 1,83 | 0,201 | 0,368 |
| 1,47 | 0,272 | 0,400 |
| 1,16 | 0,292 | 0,349 |
| 0,84 | 0,373 | 0,313 |
| | Mittel: | 0,36 |

**oder einem Platinoxyd gehören, konnte nicht festgestellt werden, da eine sichtbare Oxydation nicht vorhanden war und sich der normale Kathodenfall nicht wie bei Stickstoff durch hochanomale Belastung ändern läßt, sondern durchaus konstant war.**

**Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie Herrn Direktor Dr. Karl Mey möchten wir für die wertvolle Unterstützung durch Überlassung der erforderlichen Apparate bestens danken.**

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

# Temperaturmessungen im Wechselstrom-Kohlelichtbogen.

Von **E.-F. Richter** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1933.)

**Die Methode von Frl. Kohn, mit Hilfe der Spektrallinienumkehr die Temperatur eines Gasvolumens zu bestimmen, wird auf den Lichtbogen angewandt und es wird mit ihr die Temperatur des Wechselstromlichtbogens im Spannungs-Nulldurchgang gemessen.**

In einem Referat über die Temperatur des elektrischen Lichtbogens erwähnt A. v. Engel[1]) als Möglichkeit der Temperaturbestimmung auch die Methode der Linienumkehr nach H. Kohn[2]).

Seit einiger Zeit werden im AEG-Forschungsinstitut bereits Versuche nach dieser Methode durchgeführt, die auf die Temperaturbestimmung im Nulldurchgang des Wechselstromlichtbogens hinzielen. Zwar sind die Arbeiten noch nicht vollständig abgeschlossen, doch dürfte eine kurze Mitteilung über die Versuchsanordnung und einige mit ihr erzielte Meßergebnisse interessieren.

*Meßmethode.* Das Prinzip der Methode, die zuerst von Féry[3]) angegeben und seither mehrfach zur Temperaturbestimmung in Flammen benutzt wurde[4]), kann man schematisch folgendermaßen darstellen: Die Strahlung eines schwarzen Körpers bekannter Temperatur fällt auf den Spalt eines Spektroskops. In den Strahlengang wird die zu untersuchende Gassäule, etwa eine Bunsenflamme, die mit Na-Dampf gefärbt wird, gebracht, so daß sie die schwarze Strahlung durch ihre Emission vermehrt oder durch ihre Absorption vermindert. Ist die Flamme heißer als der schwarze Körper, so erscheinen die gelben Natriumlinien hell, ist sie kälter, so erscheinen die gelben Natriumlinien dunkler gegenüber den angrenzenden Teilen des kontinuierlichen Spektrums. Man kann nun die Temperatur des schwarzen Strahlers so wählen, daß die *D*-Linien auf dem Untergrund gerade verschwinden, dann sind Flammentemperatur und Temperatur des schwarzen Körpers einander gleich. Über die theoretische Begründung und über

[1]) A. v. Engel, ZS. f. techn. Phys. **13**, 577, 1932.
[2]) H. Kohn, Ann. d. Phys. **44**, 749, 1914.
[3]) Ch. Féry, C. R. **137**, 909, 1903.
[4]) H. Stücklen, Handb. d. Phys. XIV, S. 108ff.

Einzelheiten vgl. man die zitierte Arbeit von Kohn, in der die Richtigkeit der Methodik und die besondere Eignung der Alkalidämpfe nachgewiesen ist. Die von ihr gemessenen Umkehrtemperaturen (angeregte Temperaturen im Sinne von v. Engel) stimmen in dem untersuchten Intervall von 900 bis 1800° mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10° mit der wahren (gaskinetischen) Temperatur überein. Allein darauf muß geachtet werden, daß der Na-Dampf auch wirklich reiner Temperaturstrahler ist und nicht Lumineszenz oder Elektronenstoß bei der Anregung der Spektrallinien mitspielt.

*Messung.* Die Anwendung der Methode auf den Lichtbogen wird insofern erschwert, als für den hochtemperierten Lichtbogen der notwendige kontinuierliche Strahler gleich hoher, regulierbarer, bekannter Temperatur nicht so leicht zu finden ist wie für Flammen usw. Da uns jedoch der Wechselstromlichtbogen nur beim Nulldurchgang und in dessen unmittelbarer Nähe interessiert, wo die Temperatur relativ niedrig ist, erweist sich eine Wolframglühlampe, deren Fadentemperatur bis nahe an den Schmelzpunkt des Wolframs (3400° K) gesteigert werden kann, als ausreichend.

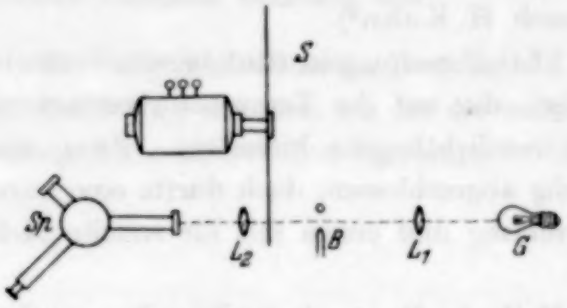


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Diese Wolfram-Wendellampe $G$ (Fig. 1), deren regulierbare schwarze Temperatur[1]) mit einem Glühfadenpyrometer nach Holborn-Kurlbaum bestimmt wurde, wurde durch eine Linse $L_1$ in natürlicher Größe in den Kohlelichtbogen hinein abgebildet.

Eine zweite Linse $L_2$ bildete dann den Kohlebogen zusammen mit dem (in derselben Ebene liegenden) reellen Bilde der Glühlampe scharf auf den Spalt eines Spektroskops ab, in dem die Linienumkehr beobachtet wurde.

Für den die Flächenhelligkeit auf dem Spalt bedingenden Strahlenkegel dient die Linse $L_2$ als Aperturblende, so daß eine Vergrößerung des Durchmessers der Linse $L_1$ keinen Einfluß auf die gemessenen Umkehrtemperaturen hat. Dagegen bedingt die Linse $L_1$ einen Fehler dadurch, daß sie die einfallende Strahlungsenergie um die Reflexionsverluste an ihren Begrenzungsflächen schwächt. Dadurch jedoch, daß die pyrometrische Messung durch ein totalreflektierendes Prisma hindurch gemacht wurde, das dazu

[1]) Schwarze Temperatur = Temperatur, die ein schwarzer Körper haben müßte, um in dem betrachteten Spektralbereich dieselbe Strahlungsenergie zu emittieren wie die Glühlampe.

jeweils in den Strahlengang eingeführt wurde, hebt sich der Fehler wieder auf, da die Reflexionsverluste bei Prisma und Linse ungefähr gleich groß sind.

Die Kohlebogenlampe *B* brannte mit besonders für die Messungen präparierten Dochtkohlen, die eine genügende Natriumdampfdichte im Bogen erzeugten. Der Abstand der Kohlen wurde konstant gehalten, ebenso die Stärke des Bogenwechselstromes.

Die Auflösung der Periode des Wechselstromes in einzelne Phasenabschnitte geschah mit einer stroboskopischen Scheibe *S*, wobei die jeweilige Phase auf einer Winkelskala abgelesen wurde, die empirisch geeicht worden war. Der synchrone Lauf der Scheibe war gewährleistet durch Antrieb mit einem Drehstromreluktanzmotor von 1500 Umdrehungen pro Minute, der vom gleichen Wechselstromnetz wie der Bogen betrieben wurde. Erwähnt sei noch, daß die Breite der beiden in die rotierende Duraluminscheibe geschnittenen Schlitze ein Phasenintervall von 4° bedingt, währenddessen der Blick des Beobachters auf den Lichtbogen freigegeben wurde.

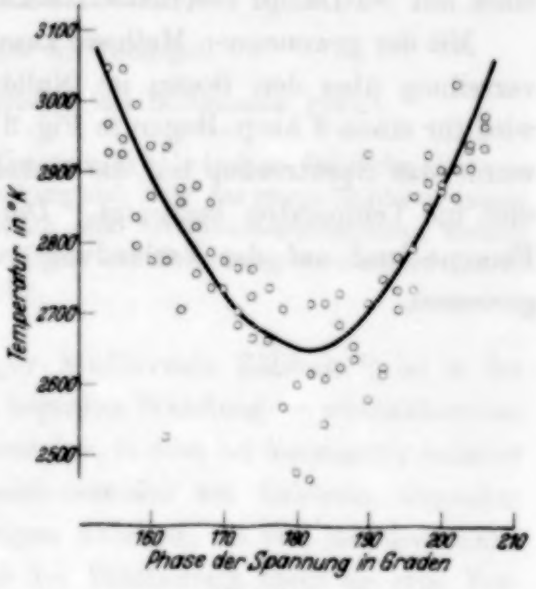



Fig. 2.
Temperaturen in der Nähe des Spannungsnulldurchgangs.

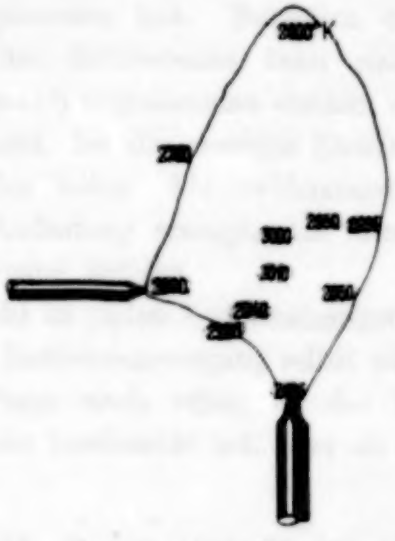


Fig. 3.
Temperaturverteilung im Nulldurchgang.

In Fig. 2 sind die gemessenen Temperaturwerte über der Wechselstromphase aufgetragen. Obgleich die Methode nur im Nulldurchgang physikalisch korrekt ist, sind außer den Resultaten für diesen Phasenwert noch Meßwerte eingetragen, die zeitlich vor und nach dem

Nulldurchgang gewonnen wurden. Mit ihrer Hilfe konnte die Minimaltemperatur als Übergang zwischen den beiden Kurvenästen genauer festgelegt werden. Wir erhalten so als zeitliche Minimaltemperatur im Kern eines mit Na-Dampf beschickten 4 Amp.-Bogens rund 2700° K.

Mit der gewonnenen Methode kann auch die geometrische Temperaturverteilung über den Bogen im Nulldurchgang gemessen werden. Diese wird für einen 5 Amp.-Bogen in Fig. 3 wiedergegeben. Bei den Messungen wurde das Spektroskop auf die einzelnen Zonen nacheinander eingestellt und die Temperatur bestimmt. Der höchste Wert wurde im Kern der Flamme und auf der Verbindung von dort nach der vertikalen Kohle gemessen.

# Über die Ausbreitung der Entladungen im Elektronenzählrohr[1]).

Von **Emil Greiner** in Tübingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1933.)

**Es wird nachgewiesen, daß in einem Geiger-Müllerschen Zählrohr die von einem Strahlenteilchen eingeleitete Entladung sich über das ganze Zählervolumen ausbreitet. Die Ausbreitung erfolgt durch eine Ultraviolettstrahlung, welche beim Entladungsvorgang entsteht. Die Natur der Strahlung wird näher untersucht.**

*§ 1. Problemstellung.* Das Geiger-Müllersche Zählrohr[2]) ist in der Normalschaltung — positiver Draht, negative Wandung — charakterisiert durch die Existenz eines Spannungsbereiches, in dem bei konstanter äußerer Einstrahlung die gezählte Teilchenzahl von der am Zählrohr liegenden Spannung unabhängig ist. Die bisherigen Arbeiten, die sich mit dem Zählrohr befaßten, ergaben zunächst, daß der Zählbereich nicht an eine Vorbehandlung des Innendrahtes gebunden ist[3]). Aber auch die Oberflächenbehandlung des Außenzylinders ist für das richtige Arbeiten des Zählrohres unwesentlich, wie W. Schulze[4]) zeigte, der nach Ausheizung der Elektroden einen wohlausgebildeten Zählbereich gemessen hat. Bezüglich des Abreißens der Entladungen innerhalb des Zählbereichs kann nach den Messungen von Medicus[5]) und Hummel[6]) angenommen werden, daß die Entladung im Zählrohr so lange besteht, bis die erzeugte Elektrizitätsmenge, die vom Zähldraht wegen des hohen Ableitwiderstandes nur relativ langsam abfließt, eine solche Aufladung erzeugt, daß durch die Felderniedrigung der Stoßionisationsvorgang aufhört.

Bei der Bedeutung, die das Zählrohr in vielen Untersuchungen heute einnimmt, ist es von Wichtigkeit, den Entladungsvorgang selbst näher zu untersuchen. Insbesondere ist die Frage noch offen, ob der Stromdurchgang auf ein relativ enges Volumen beschränkt ist, oder ob er sich

---

[1]) Tübinger Dissertation 1933.

[2]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; **30**, 389, 1929.

[3]) H. Kniepkamp, ebenda **30**, 237, 1929; G. Stetter, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 26, 1931; G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 450, 1932; J. Hummel, ebenda **76**, 483, 1932; L. Curtiss, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 601, 1930; **5**, 115, 1930.

[4]) W. Schulze, ZS. f. Phys. **78**, 92, 1932.

[5]) l. c. Anmerkung 3.

[6]) l. c. Anmerkung 3.

über größere Teile des Zählrohres erstreckt. Diese Frage soll durch die folgenden Versuche geklärt werden.

*§ 2. Versuchsanordnung.* Zur Untersuchung wurden zwei geometrisch völlig gleiche Zählrohre $Z_1$ und $Z_2$ (Fig. 1) mit konischen Metallschliffen $C_1$ und $C_2$ versehen. Mit diesen wurden sie in ein Hartgummirohr $H$ eingesetzt, das die Innenräume der Zählrohre verband. Durch Verlängerungsrohre aus Hartgummi konnte der Abstand $D$ zwischen den offenen Zählrohrenden willkürlich gewählt werden. Die Zähldrähte (Stahldrähte von 0,2 mm Durchmesser) waren auf der einen Seite durch 3 mm breite und 5 mm hohe Hartgummistege $G_1$ und $G_2$ gehalten und auf der anderen Seite in den Hartgummistopfen $P_1$ und $P_2$ befestigt.

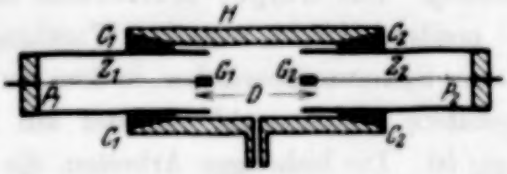



Fig. 1.
Doppelzählrohr zur Untersuchung des Ausbreitungsvorgangs.

Die Wandung war ein Messingzylinder von 2 cm Durchmesser. Die wirksame Länge der Zählrohre betrug 5,4 cm, die Gasfüllung wurde in $P_2O_5$ getrocknet. Das Arbeiten der Zählrohre wurde durch Kolhörstersche Schlingenelektrometer[1]) geprüft. Die Auszählung der Entladungen erfolgte mit Verstärker und Zählwerk. Die von Anodenbatterien gelieferte Hochspannung wurde mit einem Lohfertschen Elektrometer[2]) gemessen, dessen Empfindlichkeit bei 1500 Volt auf 2,5 Volt pro Skalenteil einreguliert wurde. Wenn nichts Besonderes bemerkt wird, wurden die Entladungen gezählt, die die kosmische Ultrastrahlung und die Umgebungsstrahlung auslöste.

*§ 3. Nachweis der Ausbreitung der Entladungen.* Bei den ersten Versuchen hatten die offenen Enden der beiden Zählrohre einen Abstand von $D = 12$ mm (Fig. 1). Die Gasfüllung bestand aus Luft von 6 cm Hg Druck. Die Fäden der Schlingenelektrometer wurden auf dieselbe Skale so projiziert, daß sie sich deckten. Zunächst wurden die beiden Zählrohre einzeln auf richtiges Arbeiten geprüft. Bei gleicher Spannung waren die Ausschläge beider Elektrometer in Volt gemessen gleich groß, und zwar gleich der

[1]) W. Kolhörster, Phys. ZS. **26**, 654, 1925.
[2]) H. Lohfert, Dissertation Tübingen 1933.

Differenz $V_d$ aus angelegter Spannung und Einsatzspannung[1]). Wurde nun an beide Zählrohre gleichzeitig Spannung gelegt, so erfolgten die Ausschläge der Schlingenelektrometer stets genau gleichzeitig. Die Ausschlagsweite war für beide Elektrometer gleich groß und gleich der bei einer einfachen Entladung in einem Zählrohr bei gleicher angelegter Spannung. Dieser Versuch zwingt zu dem Schluß, daß unter den gewählten Bedingungen jede Entladung in dem einen Zählrohr eine gleichzeitige Entladung in dem anderen Zählrohr hervorruft. Erhöhung des Druckes in den Zählrohren änderte an der Erscheinung nichts.

Es war zu prüfen, ob durch Influenzwirkung gleichzeitige Entladungen vorgetäuscht werden konnten. Eine Influenz konnte nur zwischen den Zählrohren selbst erfolgen, denn die Zuleitungen zu den Elektrometern waren durch geerdete Metallrohre geführt. War die Spannung an Rohr $Z_1$ über und an Rohr $Z_2$ unter der Einsatzspannung, so zeigte das an $Z_1$ angeschlossene Elektrometer nur die durch $Z_1$ gehende Strahlung an, dagegen das an $Z_2$ angeschlossene Elektrometer nur die durch eine Entladung in $Z_1$ entstehende Influenzwirkung. Die hiervon herrührenden Ausschläge entsprachen 1 bis 2 Volt. Wurde andererseits an $Z_2$ die gleiche Spannung wie an $Z_1$ gelegt, so war, bei einer Entladung in $Z_1$, die Ausschlagsgröße des Elektrometers an $Z_2$ 30 Volt. Die Influenzwirkung zwischen den Zählrohren beträgt demnach nur einen kleinen Bruchteil der ursprünglichen Ausschlagsgröße.

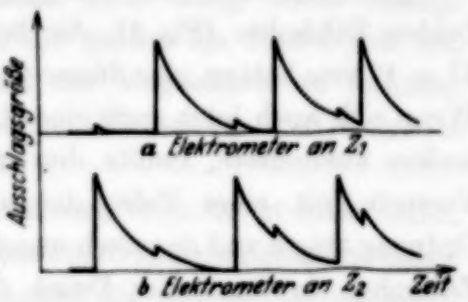



Fig. 2.
Der Spannungsverlauf an den beiden Elektrometern.

Bei einem weiteren Versuch wurde zwischen die Zählrohre (Fig. 1) eine dünne Hartgummischeibe eingebaut, die die beiden Zählrohre völlig voneinander trennte. Fig. 2 zeigt für diesen Fall den Spannungsverlauf an den Elektrometern. Die Fig. 2a z. B. ist so zu deuten, daß die großen Ausschläge den Entladungen im Zählrohr $Z_1$ entsprechen, die kleinen Ausschläge aber der Influenzwirkung von Rohr $Z_2$ zuzuschreiben sind.

Für die weiteren Versuche sei angemerkt, daß in all den Fällen, in denen Influenzausschläge beobachtet werden, die Entladung sich nicht von einem Zählrohr in das andere ausgebreitet hat (s. § 5).

---

[1]) G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932. Diese Gleichheit habe ich durch eigene Versuche voll bestätigt gefunden.

*§ 4. Ausbreitungsmöglichkeiten.* Für die Ausbreitung der Entladungen sind grundsätzlich drei Möglichkeiten vorhanden, die auch gemeinsam bestehen können.

1. Es können beim Eintritt eines Strahlenteilchens in dem einen Zählrohr Sekundärelektronen ausgelöst werden, die solche Bewegungsrichtungen haben, daß sie im anderen Zählrohr ionisieren und einen Stromstoß einleiten.

2. Es könnte die bei einer Entladung entstehende Verbreiterung des Ionisierungskanals so groß sein, daß dadurch Elektronen und Ionen in den anderen Rohrteil hinüberkommen. Die Breite des Ionisierungskanals wird gegen den Draht hin zunehmen, sie wird durch die Stromdichte in Drahtnähe bestimmt sein (vgl. normaler Kathodenfall).

3. Es könnte die bei dem Entladungsvorgang in einem Zählrohr durch Elektronenstoß angeregte weiche Röntgen- bzw. Ultraviolettstrahlung[1]) und die Strahlung, die bei der Neutralisation der Ionen entsteht[2]), durch lichtelektrischen Effekt am Gas oder an der Wandung des zweiten Zählrohres Elektronen frei machen, die dann den Entladungsvorgang einzuleiten vermögen.

Im folgenden werden Versuche beschrieben, die eine Entscheidung zwischen den drei Möglichkeiten geben.

*§ 5. Nachweis einer kurzwelligen Strahlung.* Es wurde zwischen die beiden Zählrohre (Fig. 1), die bei diesen Versuchen einen Abstand von $D = 12$ mm hatten, eine dünne Celluloidfolie als Trennungswand eingesetzt. Wenn sich auch jetzt noch eine Entladung von dem einen Zählrohr in das andere ausbreitete, mußte dies durch die Folie hindurch erfolgen. Ein Versuch mit einer Folie, die braungelbe Interferenzfärbung der ersten Ordnung zeigte und demnach ungefähr 140 mμ dick war, trennte die beiden Zählrohre, in denen der Druck 6 cm betrug, vollständig, d. h. die Entladungen des einen Rohres waren am Elektrometer des anderen nur durch ihre Influenzwirkung festzustellen (s. § 3, Fig. 2). Danach wurden sehr dünne Celluloidfolien, die im reflektierten Licht schwarz, eisengrau oder blaßgelb erschienen, verwendet. Es zeigte sich dann, daß durch die Folien der kleinsten Dicke (etwa 20 mμ) alle Entladungen von einem Zählrohr ins andere übergriffen. Mit wachsender Dicke der Folien (bis 100 mμ) nahm die Zahl der Entladungen, die sich von einem Zählrohr ins andere ausbreiteten, ab. Die beiden Zählrohre können demnach durch äußerst dünne Celluloidfolien voneinander getrennt werden, ohne daß dadurch

[1]) F. L. Mohler, Phys. Rev. **28**, 46, 1926. Über die Anregungsmöglichkeiten siehe E. Lau u. O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **12**, 52, 1932.

[2]) J. Tayler, Phil. Mag. (7) **3**, 753, 1927.

das Übergreifen der Entladungen von einem Zählrohr ins andere verhindert wird.

Über weitere Messungen mit dünnen Celluloidfolien wird in § 6 berichtet.

Es soll nun zunächst die erste in § 4 genannte Erklärungsmöglichkeit diskutiert werden. Dort wurde der Gedanke ausgesprochen, daß die Ausbreitung durch Sekundärstrahlen erfolgen könnte, die durch das primäre Strahlenteilchen am Gas oder an der Wandung ausgelöst wurden. Nun sind die vorliegenden Messungen im wesentlichen mit kosmischer Strahlung ausgeführt worden, von der bekannt ist, daß die Sekundärstrahlen sehr hohe Energie besitzen. Diese Sekundärstrahlen würden natürlich nicht merklich von den dünnen Celluloidfolien abgebremst. Relativ dünne Celluloidfolien verhindern aber die Ausbreitung der Entladungen völlig, deshalb scheidet diese Erklärungsmöglichkeit aus.

Die zweite Möglichkeit des § 4, bei der es sich um die Verbreiterung des Ionisierungskanals handelt, wird ebenfalls durch die oben beschriebenen Versuche mit den Celluloidfolien ausgeschlossen. Denn bei den herrschenden Versuchsbedingungen (6 cm Druck, unelastische Stöße) nehmen die Elektronen auf einer freien Weglänge, wie eine einfache Rechnung zeigt, kaum mehr Energie auf, als 20 e-Volt entspricht (vgl. § 7). Für solche Elektronen ist aber auch die allerdünnste Celluloidfolie noch völlig undurchlässig. Nur wenn Elektronen mit einer Energie, die größer als 1000 e-Volt ist, auf die Folie auftreffen würden, wäre mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sie die Folie durchsetzen. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Elektronen ist gering.

Durch die Gesamtheit der bisher beschriebenen Versuche ist entschieden, daß die seitliche Ausbreitung der Entladungen durch eine elektromagnetische Strahlung bewirkt wird. Sie entsteht während des Entladungsvorganges, breitet sich von dem einen Zählrohr in das andere hinein aus und löst an dessen Wandung oder an dem darin befindlichen Gas lichtelektrisch die Entladung aus. Da diese Ausbreitung von einem Zählrohr in das andere auch bei großem Abstand der Zählrohre und bei hohem Druck vor sich geht, ist notwendig zu folgern, daß auch in einem einfachen Zählrohr bei jedem Stromstoß der ganze Innenraum von der Entladung erfüllt wird. Dadurch wird die allgemeine und zunächst unerwartete Erfahrung bestätigt, daß ein Zählrohr desto sicherer arbeitet, je größer sein Volumen ist. Quantitative Angaben über die Absorption der Strahlung unter bestimmten Verhältnissen werden in § 6 gemacht.

Es sei noch ein Ausbreitungsversuch angeführt, der in einer von der Normalschaltung abweichenden Schaltung ausgeführt wurde. An der

Wandung lag hohe positive Spannung, der Zähldraht war über einen Widerstand (etwa $10^9$ Ohm) geerdet. In dieser Schaltung nimmt bei konstanter Strahlenquelle die Teilchenzahl linear mit der Spannung zu. Wie J. N. Hummel[1]) gezeigt hat, liegt der tiefere Grund dafür darin, daß der Zähler nur dann anspricht, wenn ein Elektron in unmittelbarer Nähe des Zähldrahtes ausgelöst wird[2]). In einem solchen Zählrohr breiteten die Entladungen — bei Wasserstoffüllung von 7 cm Druck und bei einem Abstand von $D = 4$ cm — sich nicht seitlich aus, obwohl die bei einem Stromstoß übergehende Elektrizitätsmenge mehr als doppelt so groß gewählt worden war wie bei positivem Draht, bei dem sich unter gleichen Verhältnissen alle Entladungen ausbreiteten. Dieses Ergebnis ist verständlich, weil die Wandung auf hohem positivem Potential ist und deshalb die Strahlung dort keine Elektronen frei machen kann.

Daß bei negativem Draht ebenfalls Strahlung entsteht, zeigt ein Versuch, bei dem in Rohr $Z_1$ der Draht positiv und in Rohr $Z_2$ negativ war (Fig. 1). Jede Entladung in $Z_2$ führte nämlich zu einer gleichzeitigen Entladung in $Z_1$. In umgekehrter Richtung von $Z_1$ nach $Z_2$ war, wie nun ohne weiteres verständlich ist, praktisch keine Ausbreitung zu bemerken[3]).

*§ 6. Absorptionsmessungen an der Strahlung.* Nachdem gesichert ist, daß die seitliche Ausbreitung der Entladungen durch eine elektromagnetische Strahlung bewirkt wird, handelt es sich darum, ihre Wellenlänge festzustellen. Da nun bei jedem Entladungsvorgang in dem einen Zählrohr nur wenige Quanten in das andere Zählrohr hineingestrahlt werden, erscheint zunächst keine Möglichkeit für eine Wellenlängenbestimmung vorhanden zu sein. Auf folgende Weise war aber eine gewisse Eingrenzung möglich. Zunächst zeigt die Rechnung (s. § 7), daß die Elektronen in dem hohen Feld dicht am Zähldraht etwa 20 Volt auf einer freien Weglänge

[1]) Siehe besonders J. Hummel, ZS. f. Phys. **76**, 483, 1932.

[2]) Diese Eigenschaft des Zählrohrs mit negativem Zähldraht läßt sich zur Untersuchung schwächster Ultraviolettstrahlung verwenden. Die Strahlung wird direkt auf den Draht geworfen. Durch geeignete Wahl des Drahtdurchmessers und der Spannung am Zählrohr bildet der Zähldraht und seine nächste Umgebung eine äußerst scharfe Ausblendung, die bei Spektraluntersuchungen zum Nachweis schwacher Linien mit Vorteil verwendet werden kann. Versuche, dieses Verfahrens auszubauen, waren im Gange, wurden aber abgebrochen, als die Veröffentlichung von G. L. Locher, Phys. Rev. **42**, 525, 1932, erschien, in der auf diese Anwendung des Zählrohres hingewiesen wurde. (Vgl. auch R. Fleischmann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Mathm.-Phys. Kl. II. 1931. Nr. 11.)

[3]) Die photographischen Aufnahmen, die S. P. Farwell, Phys. Rev. **4**, 31, 1914, von der positiven und negativen Korona gemacht hat, können nach diesen Versuchen gedeutet werden.

aufnehmen und somit beispielsweise die ultravioletten Banden des $N_2$- und $O_2$-Moleküls anregen können (600 bis 1200 Å). Ferner ergaben besondere Versuche, bei denen zwischen den Zählrohren, deren offene Enden 2 cm voneinander abstanden, eine 1 mm dicke Flußspatplatte oder eine 20 μ dicke Glimmerfolie eingesetzt war, daß weder in Luft noch in Wasserstoff ein Übergreifen von Entladungen durch jene Stoffe hindurch erfolgte. Daher ist zu schließen, daß die Strahlung kurzwelliger ist als 1250 Å und somit auf einen Wellenlängenbereich von etwa 600 bis 1250 Å eingegrenzt werden kann. Die Strahlung wurde nun durch Absorptionsmessungen in Celluloid und in mehreren Gasen bei verschiedenem Druck genauer untersucht.

Es müssen einige Bemerkungen zur angewandten Meßmethodik vorausgeschickt werden. Der Druck in den Zählrohren und ihr gegenseitiger Abstand sei so gewählt, daß nur ein Teil der Entladungen sich von $Z_1$ nach $Z_2$ ausbreitet. Wenn dann innerhalb des Zählbereichs die Spannung am Zählrohr erhöht wird, nimmt, wie vorbereitende Messungen zeigten, die Zahl der Entladungen, die sich von $Z_1$ nach $Z_2$ ausbreiten, linear mit der Spannung zu, vorausgesetzt, daß alle anderen Bedingungen festgehalten werden. Dies ist verständlich, weil mit wachsender Spannung auch die pro Entladungsstoß übergehende Elektrizitätsmenge anwächst, infolgedessen auch die Zahl der Anregungsprozesse und entsprechend die Zahl der in das zweite Zählrohr gestrahlten Quanten zunimmt. Auch durch Parallelschaltung von Kapazitäten zum einen Zählrohr konnte die prozentuale Ausbreitung von diesem in das andere Zählrohr erhöht werden. Um also bei den Absorptionsmessungen vergleichbare Werte zu erhalten, mußte bei variiertem Druck oder variierter Foliendicke die Spannung an den beiden Zählrohren stets gleich hoch über der Einsatzspannung gewählt werden. Ob diese Forderung erfüllt war, zeigte die Beobachtung der Elektrometerausschläge (s. § 3). Außerdem sei bemerkt, daß vergleichbare Werte nur zu erzielen waren mit Gasen von einheitlichem Reinheits- und Trocknungsgrad. Zur Feststellung eines Punktes der folgenden Kurven wurden so viele Entladungen gezählt, daß der statistische Fehler kleiner als 5% wurde.

Die Messungen wurden mit der Anordnung der Fig. 1 ausgeführt. Durch passende Verlängerung des Hartgummizwischenstückes konnte die Absorption in Gasen in ein günstiges Druckgebiet gelegt werden. Bei einem Teil der Versuche wurde die Umgebungsstrahlung durch die Strahlung eines Radiumpräparates, das in gleicher Entfernung von beiden Zählrohren aufgestellt war, verstärkt. Gemessen wurde zunächst die Zahl $n_1$ der Ent-

ladungen pro Minute, die in Rohr $Z_1$ sich ergab, wenn Draht und Hülle von Rohr $Z_2$ geerdet waren; dann die entsprechende Größe $n_2$, wenn Rohr $Z_2$ bei derselben Spannung wie Rohr $Z_1$ zählte. Aus diesen beiden Zahlen kann die Ausbreitungswahrscheinlichkeit $a$ errechnet werden, denn die Zahl $n_1$ ist wegen der gleichen geometrischen Größe als Entladungszahl für Rohr $Z_2$ zu nehmen. Daher ist $a = (n_2 - n_1)/n_1$. In Fig. 3 ist die Ausbreitungswahrscheinlichkeit $a$ in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Gase aufgetragen. Die Meßbedingungen für die einzelnen Kurven sind unter der Figur angegeben. Die zahlenmäßigen Verhältnisse enthält für den Fall der Kurve 1 die Tabelle 1.

Tabelle 1. Absorption der Entladungen in Luft ($D = 8$ cm).

| Druck cm Hg | Spannung Volt | Ausbreitungswahrscheinlichkeit |
|---|---|---|
| 3 | 1040 | 1 |
| 5 | 1215 | 1 |
| 5,7 | 1307 | 0,77 |
| 6,9 | 1420 | 0,43 |
| 7,1 | 1439 | 0,40 |
| 7,9 | 1505 | 0,32 |
| 10,1 | 1658 | 0,26 |

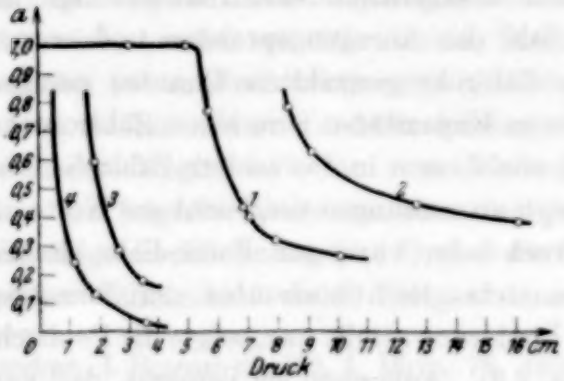



Fig. 3.

Absorption der Strahlung in Gasen. Kurve 1: Luft $D = 8$ cm, $V_d = 16$ Volt. Kurve 2: Luft $D = 4$ cm, $V_d = 17$ Volt. Kurve 3: Sauerstoff $D = 2{,}7$ cm, $V_d = 15$ Volt. Kurve 4: Sauerstoff $D = 8$ cm, $V_d = 10$ Volt.

Aus Tabelle 1 und Kurve 1 ist zu erkennen, daß bei $D = 8$ cm bis zu einem Druck von 5 cm Hg in Luft noch keine Absorption der Entladungen stattfindet. Trotzdem wird schon im horizontal verlaufenden Teil der Kurve eine beträchtliche Zahl der vom Zählrohr $Z_2$ ausgehenden Quanten im Gas absorbiert worden sein, denn es genügt eben zur Einleitung einer Entladung in $Z_1$, daß wenigstens *ein* Quant in dem zweiten Zählrohr licht-

elektrisch wirksam ist. Die Ausbreitung der Quanten über so weite Gasstrecken kann so verstanden werden, daß die Quanten in Resonanz absorbiert und wieder ausgestrahlt werden.

Es interessiert natürlich auch, festzustellen, in welcher Weise die Strahlung eines Gases in einem anderen Stoff (Celluloid) absorbiert wird. Ein diesbezüglicher Versuch — Zählrohrabstand $D = 2{,}7$ cm, Celluloidfolie 40 mμ Dicke — zeigte, daß in Sauerstoff bei 1,3 cm Hg und $V_d = 20$ Volt keine Entladungen sich ausbreiteten, die Quanten also vollständig in der Folie absorbiert wurden. Waren die Zählrohre unter sonst gleichen Bedingungen mit Luft gefüllt, so war $a = 0{,}26$, in Wasserstoff sogar $a = 1$, d. h. jede Entladung breitete sich von $Z_2$ nach $Z_1$ aus.

Zum Zwecke einer theoretischen Auswertung (s. § 8) wurde die Absorption der Wasserstoffstrahlung in Wasserstoff bei verschiedenen Drucken für einen Abstand $D = 15$ cm gemessen. Die Versuche ergaben, daß bei 13,6 cm Druck $a = 0{,}04$ und bei 8 cm Druck $a = 0{,}21$ war ($V_d = 12$ Volt).

Ferner wurden Absorptionsmessungen an der Wasserstoffstrahlung in Celluloid ausgeführt. Hierbei ist eine befriedigende Genauigkeit zu erreichen, weil die für die Versuche erforderlichen Absorptionsfolien in einem Dickenbereich liegen, in dem die Dicke aus den Interferenzfarben einigermaßen genau bestimmt werden kann, und dann weil die Absorption in dem Wasserstoffgas zurücktritt gegenüber der Absorption in der Celluloidfolie. Tabelle 2 enthält die gemessenen Werte. Dabei betrug $V_d$ 37 Volt, der Wasserstoffdruck war 7 cm Hg und der Abstand der Zählrohre $D = 1{,}9$ cm. Die gewonnenen Zahlen werden in § 8 diskutiert.

Tabelle 2. Absorption in Celluloid.

| Foliendicke cm | Ausbreitungswahrscheinlichkeit |
|---|---|
| $0{,}9 \cdot 10^{-5}$ | 1 |
| $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ | 0,9 |
| $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ | 0,41 |
| $2{,}27 \cdot 10^{-5}$ | 0,08 |

*§ 7. Die mittlere Energie der Elektronen in verschiedenen Entfernungen vom Zähldraht.* Zur Beurteilung der Verhältnisse soll zunächst die Energie berechnet werden, die die Elektronen im Zählrohr auf einer freien Weglänge im Mittel aufnehmen können. Die Versuchsresultate seien: Normalschaltung, Wasserstoffüllung $p = 7$ cm Hg, Zählspannung 1214 Volt, $V_d = 37$ Volt. Unter der Voraussetzung, daß zwischen den zylinderförmigen Elektroden das elektrische Feld sich ungestört ausbildet und die mittlere freie Weglänge

der Elektronen aus den Wirkungsquerschnittskurven des Wasserstoffs[1]) entnommen werden darf, ergibt sich die in Fig. 4 gezeichnete Kurve, welche die Elektronenenergie pro freie Weglänge für die verschiedenen Abstände von der Drahtoberfläche wiedergibt.

Man ersieht aus Fig. 4, daß nur in unmittelbarer Nähe des Zähldrahtes die Elektronenenergie ausreicht, um durch Stoß das Molekül bzw. das Atom des Wasserstoffs anzuregen. Die ultravioletten Banden des Wasserstoffmoleküls (820 bis 1000 Å) und die Lymanserie des Atoms (1210 Å) können angeregt werden[2]). Diese Wellenlängen liegen aber gerade in dem Gebiet, das durch die Versuche in § 6 festgelegt wurde.

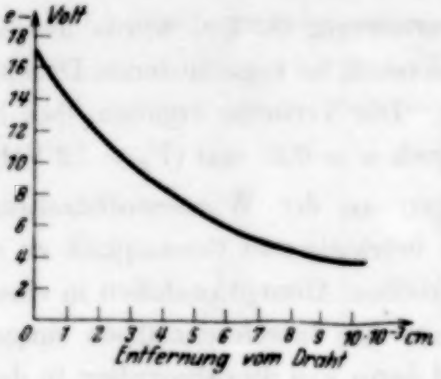



Fig. 4.
Mittlere Energie der Elektronen pro Weglänge in Abhängigkeit von der Entfernung von der Drahtoberfläche.

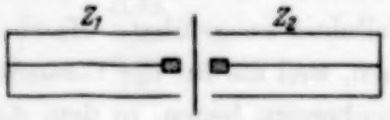



Fig. 5.
Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten.

*§ 8. Theoretische Auswertung der Absorptionsmessungen.* Bei den nun folgenden Berechnungen[3]) des Absorptionskoeffizienten sollen zunächst die Versuche mit dem Celluloidhäutchen berücksichtigt werden (Fig. 5). Vorausgesetzt wird dabei, daß im Gas selbst keine Absorption stattfindet und daß bei einer Entladung im Mittel $N$ Quanten parallel zur Zählrohrachse vom einen Zählrohr aus in Richtung auf das zweite Zählrohr auf die Folie treffen. Es sei ferner $d$ die Dicke der Folie, $\mu$ ihr totaler Absorptionskoeffizient für die Strahlung.

Trifft ein Quant auf die Folie, so ist $e^{-\mu d}$ die Wahrscheinlichkeit, daß es durch die Folie hindurchdringt, $1 - e^{-\mu d}$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es absorbiert wird. Treffen $N$ Quanten auf die Folie, so ist

[1]) E. Brüche, Ann. d. Phys. **82**, 912, 1927; **83**, 1065, 1927.
[2]) Handb. d. Exper.-Phys., 1. Ergänzungsband, S. 236, 1931.
[3]) Ich verdanke diese einer Unterredung mit Herrn Privatdozent Dr. H. Bethe.

$(1 - e^{-\mu d})^N$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß alle $N$ Quanten in der Folie absorbiert werden.

$$w = 1 - (1 - e^{-\mu d})^N \tag{1}$$

ist daher die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von den $N$ Quanten eines oder mehrere die Folie durchdringen. Wird nun die weitere Voraussetzung gemacht, daß immer dann, wenn ein oder mehrere Quanten die Folie durchsetzen, im zweiten Zählrohr eine Entladung ausgelöst wird, so ist die Wahrscheinlichkeit $w$ identisch mit der in den Versuchen gemessenen Ausbreitungswahrscheinlichkeit $a$.

Wenn unter sonst gleichen Bedingungen für zwei verschiedene Foliendicken die Wahrscheinlichkeiten $w_1$ und $w_2$ gemessen werden, gilt

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= 1 - (1 - e^{-\mu d_1})^N, \\ w_2 &= 1 - (1 - e^{-\mu d_2})^N. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Absorption der Strahlung im Gas selbst kann berücksichtigt werden, wenn der Absorptionskoeffizient des Gases für die Strahlung bekannt ist. Wird zwischen die offenen Zählrohre eine Gasstrecke von $D$ cm Länge eingeschaltet und beim Druck $p$ (zugehörige Gasdichte $\varrho$) des Gases die Ausbreitungswahrscheinlichkeit $w$ beobachtet, so gilt

$$w = 1 - \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\varrho_0}\right)\varrho\left(D + \frac{l_z}{2}\right)}\right)^N, \tag{3}$$

wo die halbe Länge eines Zählrohres zu dem Abstand $D$ hinzugefügt ist ($l_z = 5{,}4$ cm), um die Absorption der Strahlung im Zählrohr selbst zu berücksichtigen. Analog wie aus (2) kann auch aus (3) durch zwei Messungen in einem Gas verschiedenen Druckes der Absorptionskoeffizient der Strahlung und die mittlere Zahl der Quanten bestimmt werden. Wenn der Absorptionskoeffizient des Gases durch eine derartige Messung bestimmt wird, kann $\mu$ für die Folie genauer festgelegt werden. Es ist nämlich dann statt (2) zu schreiben

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= 1 - \left(1 - e^{-\mu d_1 - \left(\frac{\mu}{\varrho_0}\right)\varrho\left(D + \frac{l_z}{2}\right)}\right)^N, \\ w_2 &= 1 - \left(1 - e^{\mu d_2 - \left(\frac{\mu}{\varrho_0}\right)\varrho\left(D + \frac{l_z}{2}\right)}\right)^N. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Für die Werte $p_1 = 13$ cm, $w_1 = 0{,}04$; $p_2 = 8$ cm und $w_2 = 0{,}21$ (s. § 6) in Wasserstoff ergibt die Berechnung nach Elimination von $N$ den Wert

$$\left(\frac{\mu}{\varrho_0}\right)_{H_2} = 1{,}6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Ferner folgt für $d_1 = 2{,}27 \cdot 10^{-5}$ cm, $w_1 = 0{,}08$; $d_2 = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$ cm, $w_2 = 0{,}9$ für Celluloid (s. § 6, Tabelle 2) nach der Gleichung (4)

$$\left(\frac{\mu}{\varrho_0}\right)_Z = 3{,}5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Dabei kommt der Wasserstoffmessung größere Genauigkeit zu, weil die Voraussetzungen für die Rechnung eher als erfüllt gelten können als bei der Celluloidmessung.

Was die Genauigkeit der vorliegenden Messungen anlangt, so muß bemerkt werden, daß die oben gemachten Voraussetzungen für die Ableitung der Gleichung (2) experimentell nur annähernd erfüllt sind. Es gibt aber andere Fälle, bei denen sie sich genau erfüllen lassen, und daher auch der Absorptionskoeffizient bzw. die emittierte Quantenzahl nach der oben angegebenen Methode mit größerer Genauigkeit bestimmt werden können. Dies trifft beispielsweise zu bei einer Untersuchung der Strahlung, die bei der Zündung von Entladungen entsteht[1]). Hier dürfte die angegebene Untersuchungsmethode eine Klärung bringen.

Die gefundenen Werte für den Absorptionskoeffizienten lassen sich mit den Messungen von Holweck[2]), die mit einem gänzlich verschiedenen Verfahren ausgeführt worden sind, vergleichen. Er bestimmte die Absorption von Celluloid und verschiedenen Gasen im Ultraviolett und fand einen maximalen Absorptionskoeffizienten in Celluloid bei 320 Å von $1{,}04 \cdot 10^5$ cm$^{-1}$. Es besteht Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert, soweit dies bei der Verschiedenheit der Veruchsanordnung und der Schwierigkeit solcher Messungen zu erwarten ist. Dies stützt aufs neue die angegebene Deutung für den Ausbreitungsvorgang.

*Zusammenfassung.* Es wird die Frage untersucht, ob bei den Entladungen in einem Zählrohr der Stromdurchgang in einem engbegrenzten Volumenteil erfolgt oder ob er größere Teile des Zählrohres erfüllt. Die Versuche hatten folgendes Ergebnis:

1. Bei jedem Stromstoß wird der ganze Innenraum des Zählrohres von der Entladung erfüllt (§ 3).

---

[1]) Siehe auch die Berechnung des Durchbruchspotentials nach Townsend in Handb. d. Exper.-Phys. XIII [3], S. 145, 1929. Durch die festgestellte Strahlung und die Messung ihrer Absorbierbarkeit kommt dem von Townsend angeführten Fall *C* eine besondere Bedeutung zu.

[2]) F. Hollweck, C. R. **172**, 439, 1921. Zusammenfassender Bericht: De la Lumière aux Rayons X, Paris 1927.

2. Die Ausbreitung der Entladungen wird von einer ultravioletten Strahlung bewirkt, die beim Entladungsvorgang entsteht (§ 5).

3. Durch Absorptionsmessungen wurden charakteristische Unterschiede der in verschiedenen Gasen erzeugten Strahlung festgestellt (§ 6).

4. Es wird gezeigt, wie mit Hilfe des Zählrohres der Absorptionskoeffizient einer extrem schwachen Ultravioletttstrahlung gemessen werden kann (§ 8).

Herrn Professor Dr. H. Geiger danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein dauerndes förderndes Interesse. Zu danken habe ich auch Herrn Professor Dr. Gerthsen und Herrn Dr. Fesefeldt für mannigfache wertvolle Ratschläge.

# Der sichtbare Teil des Nordlichtspektrums.

Von **L. Vegard** in Oslo.

(Eingegangen am 10. Februar 1933.)

**Die in einer früheren Arbeit angegebenen Wellenlängen für den sichtbaren Teil des Nordlichtspektrums müssen wegen einer nachgewiesenen Störung des Vergleichsspektrums korrigiert werden. Die Korrektionstabelle und die korrigierten Wellenlängen sind angegeben. Nach der Korrektion ist der Unterschied zwischen den roten Linien 6303, 6368 und den Sauerstofflinien ($^1D_2 - {}^3P_{2,1}$) nicht größer, als daß er auf Meßfehlern beruhen könnte. Zu einer Mitteilung von L. A. Sommer werden einige Bemerkungen gemacht.**

In einer kurzen Mitteilung über den sichtbaren Teil des Nordlichtspektrums, welche ich neulich in dieser Zeitschrift veröffentlichte[1]), sind die Ergebnisse der ersten Messungen einiger an dem Tromsö-Observatorium gemachten Aufnahmen des Nordlichtspektrums gegeben.

Die Spektrogramme waren mit einem neuen lichtstarken Spektrographen aus dem Tromsö-Observatorium unter Mitwirkung von Herrn L. Harang aufgenommen, und besonders die eine Aufnahme aus dem Winter 1931/1932 war deswegen von Interesse, weil sie einige recht deutliche Linien im Rot und außerdem noch einige früher nicht beobachtete Nordlichtlinien in dem übrigen Spektralbereich zeigte.

Die für dieses Nordlichtspektrogramm angegebenen Wellenlängen waren direkt mit Hilfe des Ne-He-Vergleichsspektrums bestimmt.

Es wurde darauf aufmerksam gemacht, daß die so vorgenommene Ausmessung für einige der stärksten, früher wohl bekannten Nordlichtlinien und Banden zu große Wellenlängenwerte ergab. Es zeigte sich aber, daß man für einige Linien an dem kurzwelligen Ende Wellenlängen bekam, die mit den früheren Werten gut übereinstimmten. Es wurde hieraus geschlossen, daß die zu großen Werte im langwelligen Teil auf einer relativen Verschiebung des Vergleichsspektrums um einen konstanten Betrag nicht beruhen könnten, und die zu großen Werte wurden auf eine durch Überexposition hervorgerufene unsymmetrische Verbreiterung der Linien zurückgeführt. Seitdem diese ersten Ergebnisse veröffentlicht wurden, habe ich das spektrographische Material, welches an dem Nordlichtobservatorium während der ersten Jahre seiner Tätigkeit unter Leitung von Herrn Harang gewonnen war, einer ausführlicheren und kritischen Behandlung für die endgültige Veröffentlichung unterworfen.

---

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **78**, 567, 1932.

Es zeigte sich dadurch, daß die auf der erwähnten Platte zu großen Wellenlängenwerte auf eine Art Deformation des Vergleichsspektrums zurückzuführen waren. Dies zeigte sich unter anderem dadurch, daß man im langwelligen Gebiet auch für schwache Linien zu große Wellenlängen bekam. Dagegen ergaben die Messungen richtige Werte am kurzwelligen Ende des Spektrums. Es handelt sich demnach in der Tat nicht um eine relative konstante Verschiebung des Vergleichsspektrums, sondern um eine von der Wellenlänge abhängige Störung, welche wahrscheinlich darauf beruht, daß das Vergleichsspektrum und das Nordlichtspektrum verschiedenen Temperaturen entsprechen. Jedenfalls ist eine solche Störung vorhanden. Aus den früher gut bekannten Nordlichtlinien kann man für jeden Spektralbereich die Verschiebung (oder die Wellenlängenkorrektion) bestimmen. Man konstruiert so eine Kurve, welche die Wellenlängenkorrektion als Funktion der Wellenlänge darstellt. Aus dieser Kurve entnimmt man z. B. die in der Tabelle 1 aufgeführten Korrektionen.

Tabelle 1.

| $\lambda$ Å | $\Delta\lambda$ Å |
|---|---|
| 7000 | — 8,1 |
| 6000 | — 5,2 |
| 5000 | — 3,0 |
| 4000 | — 1,0 |
| 3500 | 0,0 |

Die korrigierten Wellenlängen der auf der Platte vorkommenden Nordlichtlinien sind in der Tabelle 2 gegeben. Diese Korrektionsrechnung wurde schon im November vorigen Jahres vorgenommen, und ist in dem erwähnten ausführlichen Bericht, welcher in den Geophysischen Publikationen, Oslo erscheinen wird, mitgeteilt.

Tabelle 2.

| $\lambda$ | $\lambda$ | $\lambda$ |
|---|---|---|
| 6368,5 | 4423,3 | 4057,4 |
| 6303,1 | 4372,7 | 3997,9 |
| 5998,7 | 3247,2 | 3942,6 |
| 5890,0 | 4319,0 | 3914,9 |
| 5579,2 | 4277,6 | 3902,8 |
| 5238,5 | 4236,9 | 3884,3 |
| 5007,3 | 4201,1 | 3803,2 |
| 4861,5 | 4174,0 | 3754,8 |
| 4708,1 | 4142,6 | 3711,4 |
| 4651,6 | 4119,7 | 3580,0 |
| 4535,3 | 4094,5 | 3537,4 |
| 4486,0 | 4075,6 | — |

In einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift hat L. A. Sommer[1]) in einem Aufsatz über „den langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums des Nachthimmels" einige Bemerkungen zu meinen kürzlich veröffentlichten Ergebnissen über den langwelligen Teil des sichtbaren Nordlichtspektrums gemacht. Er vertritt auch die Ansicht, daß die erwähnten zu großen Werte, welche unser Nordlichtspektrogramm für die starken, bekannten Nordlichtlinien im sichtbaren Teil gibt, auf eine Störung des Vergleichsspektrums zurückzuführen sind. Die von ihm aus unseren Messungen gefundene Korrektion von etwa 6 Å im roten Teil stimmt in der Tat gut mit meiner Korrektionstabelle 1 überein.

Da es einige Zeit dauern wird, bevor der ausführliche Bericht fertig im Druck vorliegt, möchte ich gern sogleich im Anschluß an meinen früheren Aufsatz[2]) die korrigierten Wellenlängen angeben. Die verschiedenen Fragen, welche in Verbindung mit der Deutung des Nordlichtspektrums stehen, werden in dem erwähnten Bericht einer ausführlichen Diskussion unterworfen werden.

In dieser Verbindung möchte ich nur folgendes hervorheben: Für die beiden roten Linien, welche möglicherweise mit den Sauerstofflinien ($^1D_2 - {}^3P_{2,1}$) zu identifizieren sind, finden wir jetzt die korrigierten Werte 6303 und 6368. Der Unterschied zwischen diesen Wellenlängen und denjenigen der entsprechenden Sauerstofflinien (6300, 6364) ist nicht größer als der mögliche Fehler.

Mit dem großen Glasspektrographen und mit einem lichtstarken Gitterspektrographen habe ich in diesem Winter zusammen mit Herrn Harang mehrere Nordlichtspektren im langwelligen Teil aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Aufnahmen werde ich baldigst zusammen mit Harang veröffentlichen, und sie werden hoffentlich die Frage über die Deutung der beiden roten Linien entscheiden.

Wie schon in meiner früheren Abhandlung erwähnt[3]), kann man für diese Frage die Sommerschen Angaben über die Linien des Nachthimmels nicht heranziehen. Mit der von Sommer benutzten Dispersion von nur etwa 1300 Å/mm kann man nicht, wie Herr Sommer behauptet, mit einer Genauigkeit von 1 Å rechnen. Selbst wenn man mit dem Komparator bei Strichen höchster Schärfe wohl die Lage auf 0,001 mm ablesen kann, so ist doch die Genauigkeit, mit der man die Spektrallinien bestimmen kann, wesentlich von der Qualität des Spektrums abhängig. Man wird

[1]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **80**, 273, 1933.
[2]) l. c.
[3]) l. c.

deshalb die von Sommer mitgeteilten Ergebnisse über den langwelligen Teil des Spektrums des leuchtenden Nachthimmels und die Genauigkeit der Messung nicht beurteilen können, *bevor er eine objektive, photographische Reproduktion seines Spektrogramms veröffentlicht.*

In der früheren Mitteilung habe ich auch die Notwendigkeit einer solchen Reproduktion hervorgehoben und hatte erwartet, in dem letzten Aufsatz von Sommer eine photographische Wiedergabe seines Spektrogramms zu finden. Wenn man berücksichtigt, daß auf dem Sommerschen Spektrogramm in dem kleinen Bereich von 1,25 mm 28 Linien angegeben sind, so ist zu erwarten, daß die Linien recht verwischt sind, so daß man wohl zufrieden sein dürfte, wenn man die Lage der Linien relativ zum Vergleichsspektrum mit einer Genauigkeit von 0,01 mm verbürgen könnte. Dies würde einer Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung von etwa 18 Å entsprechen.

*Oslo*, Physikalisches Institut, 7. Februar 1933.

# Über den Mechanismus der plastischen Deformation.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **A. W. Stepanow** in Leningrad.

(Eingegangen am 24. Januar 1933.)

**Es wird die Hypothese aufgestellt, daß bei der plastischen Deformation die Deformationsenergie bei ihrer Umwandlung in Wärme sich in einer engen Zone neben den Gleitbändern lokalisiert, wobei sie eine temporäre Dissoziation des Gitters im Bereich dieser Zonen hervorruft. Es werden Versuchsresultate besprochen, welche diese Hypothese bestätigen.**

Wie Farren und Taylor[1]) zeigten, wandelt sich in verschiedenen Materialien 90 bis 98% der Deformationsarbeit in Wärme um. Bei der Betrachtung des Problems der plastischen Deformation wurde bisher der Einfluß der diese Umwandlung (welche auf der Gleitfäche stattfindet) begleitenden Prozesse nicht berücksichtigt.

Im Falle des Steinsalzes beträgt die Deformationsarbeit auf einem Gleitbande ungefähr $10^{-3}$ cal (bei der Gleitbandfläche 1 cm²)[2]). Bei der Lokalisierung in der Deformationszone kann die Energie eine starke lokale Erhöhung der Temperatur der Zone hervorrufen. Setzt man die Dicke der Zone gleich $10^{-6}$ cm, so erhält man für Steinsalz eine Temperatur von etwa 2500°.

Wenn also der Mechanismus der Energieumwandlung ein derartiger ist, daß eine Lokalisierung der Energie in einer engen Zone in der Nähe der Gleitfläche (Deformationszone) möglich ist, so müssen sich die Eigenschaften dieser Zone stark ändern, was einen Einfluß auf den Gang der Deformation und auf alle sie begleitenden Erscheinungen ausüben muß.

---

[1]) W. S. Farren u. G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 422, 1925.

[2]) Diese Schätzung wurde erhalten durch Division der Deformationsarbeit durch die Anzahl der Gleitbänder für den Kristall, welcher einer Stauchung mit der Spannung 2 kg/mm² unterworfen wurde.

Zur Offenbarung eines speziellen Zustandes des Kristalls im Prozeß der Verformung wurden von uns Versuche über die Kristalleigenschaft im Prozeß der plastischen Deformation, speziell die elektrische Leitfähigkeit durchgeführt. Da die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzes mit der Temperatur nach dem Gesetz

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{A}{T}} \quad (A = 10500)$$

wächst, nimmt sie von Zimmertemperatur bis zur Schmelztemperatur (800° C) um das $10^{16}$fache zu. Die Anwesenheit der im dissoziierenden Zustand sich befindenden Bereiche (Schichten) im Kristalle beim Prozesse der Deformation mußte eine zeitliche Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des zu untersuchenden Kristalls hervorrufen.

Unsere Versuche wurden an Steinsalzkristallen bei Temperaturen zwischen 30 und 170° C durchgeführt[1]). Wir teilen hier kurz die Hauptresultate mit.

a) Die plastische Deformation der NaCl-Kristalle ruft beim Fehlen eines äußeren Feldes das Auftreten von Ladungen hervor. Die Größe dieser Piezoladungen ist in demjenigen Falle am kleinsten, wenn die Gleitbänder durch Preßbacken blockiert werden. Für weitere Versuche wurden die Kristalldimensionen derart gewählt, daß die „Piezoladung" klein war und auf die unten beschriebenen Versuche praktisch keinen Einfluß hatte. (Die Kristalldimensionen waren $S = 0{,}5 \cdot 0{,}6\ \text{cm}^2$, $l = 0{,}3$ cm, die Fläche der Elektroden betrug $0{,}5 \times 0{,}6\ \text{cm}^2$.)

b) Beim Prozeß der plastischen Deformation findet eine temporäre Zunahme des direkten Stromes (Ladungsstromes) je nach den Versuchsbedingungen um das 2- bis 500fache statt[2]). Die Zahlen ergeben eine verhältnismäßige Änderung des Gesamtstromes. Als Charakteristik dieser Erscheinung haben wir nicht die Größe der verhältnismäßigen Stromänderung im Moment des Anlegens der Belastung an den Kristall genommen, sondern den Zuwachs der dieser Änderung entsprechenden Elektrizitätsmenge.

c) Zwecks Aufklärung der Frage, ob die Zunahme des Stromes durch die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit oder durch die Abnahme der

---

[1]) Das Versuchsverfahren war dasselbe wie bei Z. Gyulai u. D. Hartly (ZS. f. Phys. **51**, 378, 1928).

[2]) Der Einfluß der plastischen Deformation auf die Stromstärke im Kristall war von demselben Charakter wie bei Gyulai und Hartly.

Gegenspannung bedingt ist, wurden besondere Versuche angestellt[1]). Die Zunahme des Stromes fand infolge der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit statt. Zugunsten dieser Tatsache spricht unter anderem auch, daß der Rückstrom (Entladungsstrom) beim Prozeß der plastischen Deformation in den Fehlergrenzen des Versuchs (5 bis 10%) unverändert blieb (unter denselben Versuchsbedingungen nahm der direkte Strom stark zu).

Aus der Gegenüberstellung der Versuchsresultate beim direkten und entgegengesetzten Strom folgte, daß die elektrische Leitfähigkeit des Kristalls beim Prozeß der Verformung nicht im ganzen Kristallvolumen, sondern in einem Teile des Volumens zunimmt (im Bereich der Deformationszone). Die Größe (obere Grenze) des Volumens der Deformationszonen konnte man aus dem Vergleich der Versuche beim direkten und entgegengesetzten Strom schätzen. In unserem Falle war das Volumen der Deformationszonen $\leqq {}^1/_{200}$ des Kristallvolumens.

d) Zur Bestimmung der wahren Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit, welche in den Deformationszonen stattfindet, muß also die beim Versuch beobachtete Zunahme des Gesamtstromes[2]) (Zunahme der dieser Stromänderung entsprechenden Elektrizitätsmenge) auf die Fläche der Zonen, in welchen die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit stattfindet (Deformationszonen) und auf die Zeit der Existenz der erhöhten Leitfähigkeit auf ihnen bezogen werden (letztere ist kleiner als die Zeit, welche von uns beim Versuch beobachtet wurde, da der gemessene Effekt ein summares Resultat einer großen Anzahl der Verschiebungen darstellt, welche zeitlich nacheinander auftreten)[3]).

Aus einer solchen Umrechnung ist ersichtlich, daß beim Prozeß der plastischen Deformation die elektrische Leitfähigkeit einzelner Kristallbezirke nicht weniger als auf das $10^{10}$fache zunimmt, und Werte nicht kleiner als $\sigma = 10^{-6}$ ($\sigma_{30^0} \simeq 10^{-16}$, $\sigma_{800^0} \simeq 10^{-2}$)[4]) erreicht. D. h. die Resultate unserer Versuche zeigen, daß während des Gleitens die einzelnen Kristallbezirke sich tatsächlich im Zustand einer starken Dissoziation befinden

---

[1]) Da die Stromstärke durch die Gleichung $J = \sigma (V - P)$ bestimmt wird, wo $V$ das angelegte Potential, $P$ die Gegenspannung, $\sigma$ die Leitfähigkeit bedeuten.

[2]) Beim Versuch wurde die Stromänderung, bezogen auf den ganzen Querschnitt des Kristalls und auf die Zeiteinheit, gemessen.

[3]) R. Becker u. E. Orowan, ZS. f. Phys. **79**, 566, 1932.

[4]) B. Hochberg u. A. Walter, ZS. f. Phys. **64**, 392, 1930.

und Eigenschaften haben, die sich von denen der anderen Kristallteile und von den Eigenschaften des Kristalls „vor" und „nach" der plastischen Deformation unterscheiden.

e) Auf die Existenz der dissoziierten Schichten auf den Gleitflächen der Kristalle beim Prozeß der Deformation weisen auch außer unseren Versuchen noch eine Reihe anderer die Verformung begleitender Erscheinungen hin, wie z. B. die infolge der plastischen Deformation auftretenden Phasenumwandlungen. Die Betrachtung des Versuchsmaterials führt uns zu dem Schluß, daß in dem Falle, wenn der Ausgangsstoff die Umwandlungen bei Temperaturänderung zuläßt, sie auch infolge der plastischen Deformation auftreten[1]). Diese Tatsachen zeigen, daß in solchen Fällen der Gleitprozeß von einem Gitterumbau begleitet wird, d. h. daß beim Prozeß des Gleitens in den Deformationszonen dissoziierte Schichten vorhanden sind. Die übrigen[2]) die Verformung begleitenden Erscheinungen widersprechen auch nicht der Anwesenheit der dissoziierten Schichten im Kristall während des Gleitprozesses, da die Wirkung der Verformung stets der Wirkung, welche durch die Zunahme der Temperatur hervorgerufen wird, analog ist (bei Umrechnung auf das Volumen der Deformationszonen). Wir vermuten, daß die Dissoziation[3]) des Gitters, welche den Übergang der Deformationsarbeit in Wärme begleitet, eine der Grundursachen ist, welche die Änderung der Kristalleigenschaften und sein Verhalten beim Prozeß des Gleitens bedingen, und daß man sie bei der Lösung aller mit der Verformung zusammenhängenden Fragen berücksichtigen muß. Die Berücksichtigung der Gitterdissoziation gestattet sogar die Erklärung von verschiedenartigen, die Verformung begleitenden Erscheinungen (wie z. B. die Phasenumwandlung, die Änderung der Eigenschaften der Stoffe, die Verfestigung usw.) und erlaubt sich der Lösung einer Reihe der mit der Verformung verknüpften Fragen (wie z. B. der mechanischen Eigenschaften der Legierungen usw.) zu nähern.

---

[1]) Wir führen hier einige Beispiele an. Die plastische Deformation ruft bei konstanter Temperatur den Zerfall der übersättigten festen Lösung (A. Kussmann u. H. J. Seemann, ZS. f. Phys. **77**, 567, 1932), den Zerfall eutektoider Lösung (E. Scheil, ZS. f. anorg. Chem. **207**, 21, 1932), Änderung des Grades der Geordnetheit (U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. **64**, 359, 1930) und den Übergang einer Modifikation in die andere hervor (U. Dehlinger, ZS. f. anorg. Chem. **194**, 223, 1930) usw.

[2]) Z. B. die Änderung der Farbe des röntgenisierten Steinsalzes infolge der plastischen Deformation.

[3]) Ähnliche Prozesse müssen auch bei der äußeren Reibung (Schleifen) und bei der Deformation der polykristallinischen Proben in den Lüderschen Linien stattfinden.

Die Schlußänderungen der durch die Verformung hervorgerufenen Eigenschaften sind unserer Vorstellung nach durch die Anwesenheit von „abgeschreckten" Gitterbereichen auf den Gleitflächen bedingt, welche infolge einer raschen Wärmeabfuhr auf den Deformationszonen auftreten. Diese „abgeschreckten" Bereiche haben Eigenschaften, welche einer höheren Temperatur als der des Versuchs entsprechen.

Herrn Prof. Dr. A. F. Joffé, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, danke ich für seinen Rat und die mir gewährte Gastfreundschaft.

Eine eingehende Betrachtung der hier erwähnten Überlegungen und Versuche wird in der Phys. ZS. d. Sowjetunion veröffentlicht werden.

*Leningrad*, Physikalisch-Technisches Institut.

---

## Berichtigung

zu der Arbeit: Zur Festigkeit des Vielkristalls[1]).

Von **W. Kuntze.**

Die Richtung der vertikalen Pfeile der Fig. 2. S. 81, welche den Verformungssinn bei einem in der Querrichtung gedrückten Holzwürfel andeuten, sind umzukehren. Die Figur wird hier richtig wiederholt.

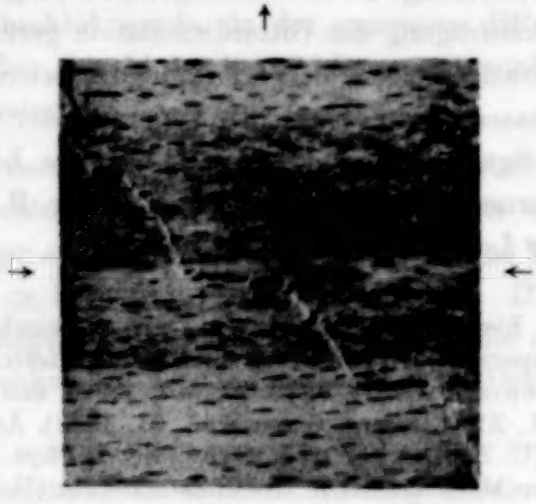


Fig. 2.

[1]) ZS. f. Phys. **81**, 80. 1933.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium, Einstein-Institut, Potsdam.)

# Über Isotopieverschiebung und Kernmomente beim Zink.

Von **H. Schüler** und **H. Westmeyer** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Februar 1933.)

Es sind an einigen Zn II-Linien Hyperfeinstrukturen beobachtet worden, die als Isotopieverschiebung der Isotope $Zn_{64, 66, 68}$ und als Aufspaltung des Isotops $Zn_{67}$ gedeutet werden. Unter Berücksichtigung der bisher vorliegenden Erfahrungen ergibt sich das Kernmoment von $Zn_{67}$ zu $i = +{}^3/_2$.

In einer Glimmentladung mit gekühlter Hohlkathode[1]) sind einige Zn II-Linien mit Hyperfeinstruktur beobachtet worden. Die Aufnahmen wurden mit Fabry-Perotschem Etalon und Zeissschem Prismenvorzerlegungsapparat gemacht. Die Linien, die Hyperfeinstruktur zeigen, sind[2])

$$\begin{aligned}
&\lambda\,5894 \quad (3\,d^{10}\,4\,p\;{}^2P_{1/2} - 3\,d^9\,4\,s^2\,m^2\,D_{3/2})\\
&\lambda\,6215 \quad (3\,d^{10}\,4\,p\;{}^2P_{3/2} - 3\,d^9\,4\,s^2\,m^2\,D_{3/2})\\
&\lambda\,7479 \quad (3\,d^{10}\,4\,p\;{}^2P_{3/2} - 3\,d^9\,4\,s^2\,m^2\,D_{5/2})\\
&\lambda\,6471 \quad (\quad ? \quad - \quad ? \quad)
\end{aligned}$$

Die Anfangsterme der drei ersten Linien gehören zu einer $d^9$-Elektronenkonfiguration, die, wie bereits vom Hg II[3]) und Cu I[4]) bekannt ist, besonders große Isotopenverschiebungen aufweist.

Zink hat nach Bainbridge[5]) folgende Isotope: $Zn_{64}$ mit 50,4%; $Zn_{66}$ mit 27,2%; $Zn_{68}$ mit 17,8%; $Zn_{70}$ mit 0,4%; und das ungerade Isotop $Zn_{67}$ mit 4,0%.

Falls beim Zn überhaupt eine Isotopieverschiebung vorhanden ist, sollten die drei starken Isotope $Zn_{64, 66, 68}$ charakteristisch in Erscheinung treten. Daß dies der Fall ist, zeigt Fig. 1, die eine Reproduktion einer Aufnahme der Linie $\lambda$ 7479 mit einem Etalonabstand von 15 mm ist.

Wie bisher beim Isotopenverschiebungseffekt immer beobachtet worden ist, folgen die geraden Isotope in der Reihenfolge ihrer Atom-

---

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **59**, 149, 1930.
[2]) Vgl. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren II, S. 45 (Struktur der Materie Bd. 7).
[3]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **76**, 14, 1932.
[4]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **79**, 1, 1932.
[5]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **39**, 849, 1932.

gewichte in etwa gleichen Abständen, wobei der Intensitätsabfall von $Zn_{64}$ nach $Zn_{68}$ qualitativ mit den Angaben von Aston[1]) und Bainbridge[2]) im Einklang steht. Diese drei charakteristischen Komponenten treten bei allen Zn-Linien auf, bei denen wir überhaupt eine Hyperfeinstruktur beobachtet haben. Bei der Linie $\lambda$ 7479 erscheinen zwischen diesen starken Komponenten noch drei schwache, die, wie im folgenden näher erläutert wird, dem Isotop 67 zugeschrieben werden. In Fig. 2 sind die gefundenen Linienbilder wiedergegeben.

Die Frage, welchen Termen man die Isotopieverschiebung zuordnen muß, läßt sich auf Grund der Befunde an den Hg II- und Cu I-Spektren dahin beantworten, daß bei $\lambda$ 5894, $\lambda$ 6215, $\lambda$ 7479 die Verschiebung von der $3\,d^9\,4\,s^2$-Konfiguration herrührt.

Es ergibt sich daraus folgendes: Die Verschiebungen für die $^2D_{3/2,\,5/2}$-Terme sind etwa gleich, und das schwerste Isotop $Zn_{68}$ hat den größten Termwert. Damit liegt die Verschiebung der Isotopenterme beim Zn im gleichen Sinne wie beim Cu I, und umgekehrt wie beim Hg II. In Tabelle 1 sind die Größen der Verschiebungen für Cu, Zn und Hg in $10^{-3}\,cm^{-1}$ zusammengestellt.

Tabelle 1.

| | $m\,^2D_{3/2}$ | $m\,^2D_{5/2}$ |
|---|---|---|
| Cu I | 73 | 85 |
| Zn II | 94 | 94 |
| Hg II | — | 520 |

Die Verschiebung der nicht eingeordneten Zn II-Linie $\lambda$ 6471, die nach Fig. 2d etwa $80 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ beträgt, liegt in dem gleichen Sinne wie bei den eben besprochenen Zn II-Linien. Daraus lassen sich in Anlehnung an die Befunde von Ritschl beim Cu gewisse Schlüsse ziehen. Beim Cu sind bisher Isotopieverschiebungen nur bei der Elektronenkonfiguration $3\,d^9\,4\,s^2$ beobachtet worden. Die Verschiebung von nur $80 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ bei $\lambda$ 6471 beweist, daß es sich hier nicht um die gleiche Elektronenkonfiguration handelt, da diese eine Verschiebung von $94 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ zeigen müßte. Es existieren also noch Konfigurationen, die ähnliche Isotopieverschiebungen besitzen wie die $d^9\,s^2$-Konfiguration. Die genaue Einordnung der Linie $\lambda$ 6471 könnte die Entscheidung darüber herbeiführen, welcher Elektronenterm für die große Isotopieverschiebung verantwortlich zu machen ist; denn die bisher vorliegenden Beispiele lassen noch keine endgültige Ent-

[1]) F. W. Aston, Nature **130**, 303, 1931.
[2]) l. c.

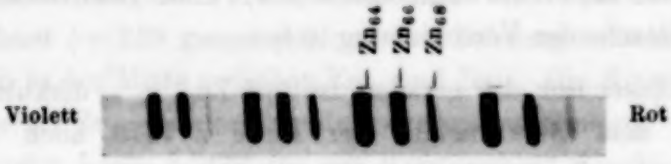



Fig. 1.

Zn II. λ 7479 aufgenommen mit Fabry-Perot-Etalon 15 mm.
Die schwachen Komponenten von $Zn_{67}$ sind in der Reproduktion nicht zu erkennen.

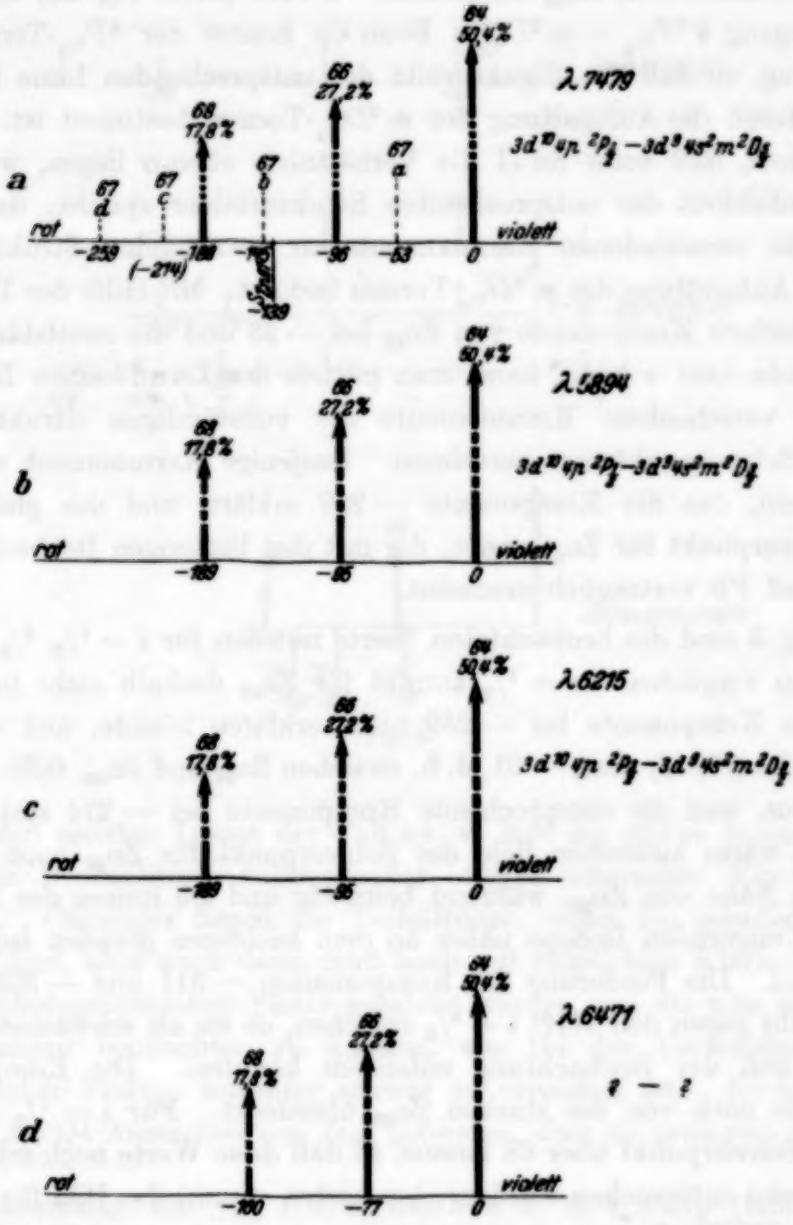



Fig. 2.

scheidung darüber zu, ob die abgeschlossene $s^2$-Schale oder die angebrochene $d^3$-Schale die Ursache der Verschiebung ist[1]).

Während bisher nur die geraden Isotope $Zn_{64, 66, 68}$ diskutiert wurden, läßt sich aus dem Strukturbild der Linie $\lambda$ 7479 auch etwas über das ungerade Isotop $Zn_{67}$ aussagen. Es zeigt Komponenten, die von einem Kernmoment herrühren. Mit Hilfe der Befunde am Cu und der Beobachtungen über die Lage des Schwerpunktes der ungeraden Isotope in bezug auf die verschobenen geraden Isotope beim Hg und Pb läßt sich das Kernmoment von $Zn_{67}$ bestimmen. $\lambda$ 7479 (siehe Fig. 2a) entspricht dem Übergang $4\,^2P_{3/2} - m\,^2D_{5/2}$. Beim Cu besitzt der $^2P_{3/2}$-Term keine Aufspaltung, so daß das Strukturbild der entsprechenden Linie beim Cu ($\lambda$ 5105) durch die Aufspaltung des $m\,^2D_{5/2}$-Termes bestimmt ist. Es sei angenommen, daß beim Zn II die Verhältnisse ebenso liegen, wofür die große Ähnlichkeit der entsprechenden Strukturbilder spricht; dann sind die für die verschiedenen Kernmomente zu erwartenden Strukturbilder durch die Aufspaltung des $m\,^2D_{5/2}$-Termes bedingt. Mit Hilfe der Tatsache, daß die stärkste Komponente von $Zn_{67}$ bei — 53 und die zweitstärkste bei — 145 beobachtet werden, kann man mittels der Landéschen Intervallregel für verschiedene Kernmomente die vollständigen Strukturbilder und ihre Schwerpunktslage berechnen. Dasjenige Kernmoment wird das richtige sein, das die Komponente — 259 erklärt, und das gleichzeitig einen Schwerpunkt für $Zn_{67}$ ergibt, der mit den bisherigen Beobachtungen am Hg und Pb verträglich erscheint.

In Fig. 3 sind die beobachteten Werte mit den für $i = {}^1/_2$, ${}^3/_2$ und ${}^5/_2$ errechneten verglichen. $i = {}^1/_2$ kommt für $Zn_{67}$ deshalb nicht in Frage, weil es die Komponente bei — 259 nicht erklären könnte, und weil der Schwerpunkt (Fig. 3) nach — 91, d. h. zwischen $Zn_{64}$ und $Zn_{66}$, fällt. $i = {}^5/_2$ scheidet aus, weil die entsprechende Komponente bei — 274 statt —259 zu suchen wäre; außerdem fiele der Schwerpunkt für $Zn_{67}$ nach — 168, also in die Nähe von $Zn_{68}$, während beim Hg und Pb immer der Schwerpunkt der ungeraden Isotope näher an dem leichteren geraden Isotop gefunden wird. Die Forderung der Komponenten — 311 und — 329 würde an sich nicht gegen den Wert $i = {}^5/_2$ sprechen, da sie als schwächste Komponenten sich der Beobachtung entziehen könnten. Die Komponente — 219 wäre noch von der starken $Zn_{68}$ überdeckt. Für $i = {}^7/_2$ und ${}^9/_2$ rückt der Schwerpunkt über 68 hinaus, so daß diese Werte noch schlechter der Erfahrung entsprechen würden. Am besten stimmt das Bild für $i = {}^3/_2$

[1]) Versuche darüber sind im Gange.

mit den Beobachtungen überein, denn hier wird eine Komponente bei — 260 errechnet (— 259 gemessen) und der Schwerpunkt liegt bei — 139, also praktisch in der Mitte zwischen $Zn_{66}$ und $Zn_{68}$. Die Komponente — 214 liegt zu nahe an $Zn_{68}$, um beobachtet werden zu können. Damit spricht die Struktur der Linie $\lambda$ 7479 für ein Kernmoment $i = {}^3/_2$ des $Zn_{67}$.

Die Tatsache, daß früher an keiner Zn-Linie Hyperfeinstruktur[1]) beobachtet worden ist, ist so zu erklären, daß bei einem Mengenanteil des $Zn_{67}$ von nur 4% die Teilkomponenten in der Größenordnung von 1% und weniger zu erwarten sind. Fallen alle geraden Isotope zusammen,

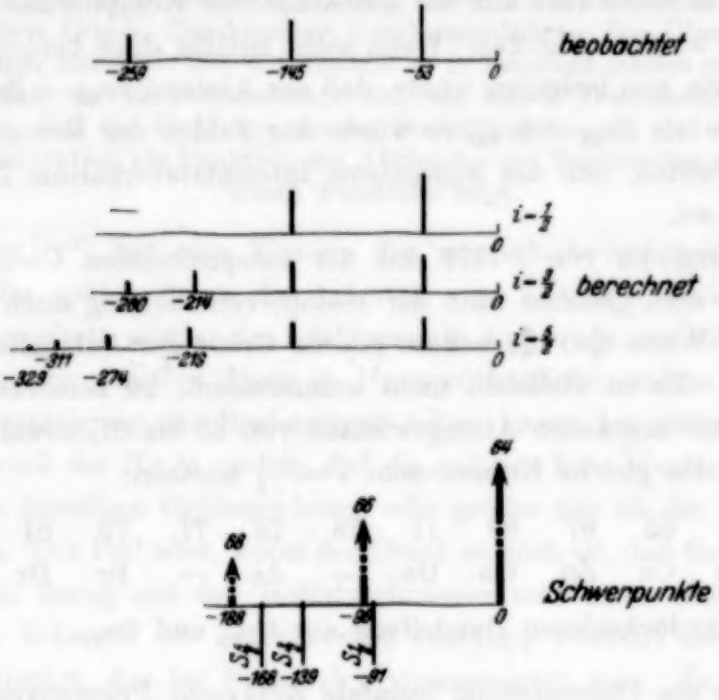



Fig. 3.

was bei den meisten Linien der Fall ist, so läßt die starke Intensität von 96% eine Beobachtung naheliegender extrem schwacher Komponenten nicht zu. Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn die geraden Isotope getrennt sind, aber auch dann muß noch auf möglichste Klarheit der benutzten photographischen Platte geachtet werden, um die sehr schwachen Schwärzungen beobachten zu können, was bei der Verwendung hochempfindlicher Platten mitunter schwer zu erreichen ist. So haben wir wohl bei $\lambda$ 5894 Anzeichen von $Zn_{67}$ gefunden, aber sie genügten nicht, um

[1]) Bemerkung: Die von I. C. McLennan u. E. J. Allin (Phil. Mag. **8**, 515, 1929) beobachtete Aufspaltung der $\lambda$ 4924 ist auf die Grobaufspaltung des $F$-Terms zurückzuführen.

ein Aufspaltungsbild festzulegen. Bei $\lambda$ 7479 liegen die Komponenten von $Zn_{67}$ besonders günstig, und die von der Agfa gelieferten sensibilisierten Platten blieben trotz großer Empfindlichkeit ohne jeden Schleier.

Zu der Zahl der Elemente, die aus geraden und ungeraden Isotopen bestehen, ist durch die Beobachtung am Zn ein neues hinzugekommen, das ebenso wie die anderen bei dem ungeraden Isotop eine magnetische Aufspaltung zeigt, während bei den geraden Isotopen die magnetische Aufspaltung fehlt und nur die Isotopieverschiebung in Erscheinung tritt.

Was das Isotop $Zn_{70}$ anbetrifft, so soll es zehnmal schwächer sein als $Zn_{67}$, d. h. es sollte fast mit der Intensität der Komponente $d$ von $Zn_{67}$ beobachtet werden (Fig. 2a). Wenn nicht zufällig diese beiden Linien zusammenfallen, was bedeuten würde, daß der Abstand $Zn_{68} - Zn_{70}$ merklich kleiner wäre als $Zn_{68} - Zn_{66}$, so würde das Fehlen der Komponente $Zn_{70}$ darauf hindeuten, daß das angegebene Intensitätsverhältnis $Zn_{67}/Zn_{70}$ zu korrigieren sei.

Ein Vergleich von $\lambda$ 7479 mit der entsprechenden Cu-Linie $\lambda$ 5105 zeigt außer dem gleichen Sinn der Isotopieverschiebung auch die gleiche Lage der $F$-Werte und die nahezu gleiche Größe der Aufspaltung für den $^2D_{5/2}$-Term. Es ist vielleicht nicht uninteressant, zu bemerken, daß die Elemente mit ungeraden Atomgewichten von 63 bis 81, soweit sie untersucht sind, das gleiche Kernmoment $i = {}^3/_2$ besitzen:

| 63 | 65 | 67 | 69 | 71 | 73 | 75 | 77 | 79 | 81 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | Cu | Zn | Ga | Ga | — | As | — | Br | Br |

Es fehlen zur lückenlosen Darstellung nur $Ge_{73}$ und $Ge_{77}$.

Der für die Untersuchung benutzte Zeisssche Prismenvorzerlegungsapparat ist uns in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

Es sei auch der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen gedankt, die uns stets in entgegenkommender Weise die benötigten reinen Edelgase kostenlos zur Verfügung gestellt hat.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.)

# Versuche über die Theorie der positiven Säule.

Von **M. J. Druyvesteyn** in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen (Eingegangen am 14. Februar 1933.)

**Die Formeln der positiven Säule in Edelgasen werden nochmals angegeben, und es wird eine experimentelle Prüfung dieser Formeln an einer Neon-Säule (0,5 bis 3 mm Druck, Durchmesser 4 cm) ausgeführt. Die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate mit der Theorie ist in manchen Fällen gut, z. B. wird gefunden, daß die Elektronentemperatur an einem Durchschnitt der Säule konstant ist, daß die Boltzmannsche Statistik gültig ist und daß die Elektronenkonzentration als Funktion des Abstandes zur Säulenachse einer Besselschen Funktion folgt.**

Schottky[1]) hat eine Theorie der ungeschichteten positiven Säule gegeben, die später durch die Arbeiten von Tonks u. Langmuir und Killian erweitert wurde; der letztgenannte Autor hat eine experimentelle Arbeit über die positive Säule in Hg veröffentlicht, welche größtenteils als eine Bestätigung der Rechnungen gelten kann; bei diesen Versuchen war der Druck des Hg so niedrig, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen von derselben Größenordnung oder größer war als der Durchmesser des Rohres. Der Fall aber, wobei der Druck so hoch ist, daß die Elektronenweglänge in bezug auf den Rohrdurchmesser sehr klein wird, ist bisher, soweit mir bekannt, nie experimentell bestätigt worden; dieser Fall war gerade derjenige, der bei Schottky vorausgesetzt war. Es werden hier Versuche an einer Neonsäule mitgeteilt, wobei die Schottkysche Theorie bestätigt wird. Zur Einleitung wird in § 1 eine Übersicht der Formeln der positiven Säule bei hohem Druck gegeben.

§ 1. In einer ungeschichteten positiven Säule mit dem Radius $R$ ist die Konzentration der Elektronen und der positiven Ionen unabhängig vom Abstand von der Kathode, sie hängt jedoch vom Abstand des betreffenden Punktes von der Säulenachse ($r$) ab; diese Abhängigkeit ist auf verschiedene Weise von Schottky und Tonks-Langmuir in einer Formel gegeben. Die Voraussetzungen sowie das Resultat sind aber in beiden Fällen die gleichen.

[1]) W. Schottky, Phys. ZS. **25**, 342, 635, 1924; L. Tonks u. I. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 876, 1929; T. J. Killian, ebenda **35**, 1238, 1931; siehe auch R. Seeliger, Phys. ZS. **33**, 273, 313, 1932, J. Kömmnick, Ann. d. Phys. **15**, 273, 1932.

Es wird angenommen, daß die Konzentration der Elektronen ($n_-$) und der positiven Ionen ($n_+$) fast gleich ist. Dann ist nach Schottky die radiale Stromdichte

$$j_+ = -D_+ \frac{\mathrm{d}n_+}{\mathrm{d}r} + n_+ \mu_+ E, \tag{1a}$$

$$\mathrm{j}_- = -D_- \frac{\mathrm{d}n_-}{\mathrm{d}r} - n_- \mu_- E. \tag{1b}$$

Es ist $j_+ = j_- = j$, $n_+ = n_-$, $\mu$ ist die Beweglichkeit, $D$ die Diffusionskonstante und $E$ die elektrische Feldstärke. Durch Multiplikation der ersten Gleichung mit $\mu_-$, der zweiten mit $\mu_+$ und durch Addition dieser Gleichungen findet man

$$j = -\frac{\mu_- D_+ + \mu_+ D_-}{\mu_+ + \mu_-} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r}.$$

Wenn die Elektronen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Temperatur $T_-$ haben, so ist

$$\frac{D_-}{\mu_-} = \frac{kT_-}{e}.$$

Die positiven Ionen haben eine viel kleinere Energie als die Elektronen, also ist

$$\frac{D_+}{\mu_+} << \frac{kT_-}{e} \text{ und } \mu_+ << \mu_-, \tag{2}$$

und somit wird

$$j = -\mu_+ \frac{kT_-}{e} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r}. \tag{3}$$

Die Anzahl der Elektronen, die zwischen $r$ und $r + \mathrm{d}r$ entstehen, ist der Anzahl Elektronen zwischen $r$ und $r + \mathrm{d}r$ proportional.

$$\frac{\mathrm{d}(2\pi r j)}{\mathrm{d}r} = 2\pi r \beta n, \tag{4}$$

$$\beta n r = -\mu_+ \frac{kT_-}{e} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r}\right). \tag{5}$$

Man findet die Besselsche Differentialgleichung mit der Lösung:

$$n = n_m J_0\left(\sqrt{\frac{\beta e}{\mu_+ kT_-}}\, r\right), \tag{6}$$

$n_m$ ist die Elektronenkonzentration in der Säulenachse.

Die Gleichung (3) finden Tonks-Langmuir, indem sie sofort in Gleichung (1a) den Diffusionsausdruck vernachlässigen, auch nehmen

sie nicht nur eine Maxwellsche Verteilung der Elektronen, sondern auch eine Boltzmannsche Statistik für die Elektronen an. $V$ ist der Potentialunterschied zwischen der Säulenachse und dem betreffenden Punkt.

$$\left.\begin{aligned} n_- &= n_m e^{-\frac{eV}{kT_-}} \\ j &= n_+ \mu_+ E = n_+ \mu_+ \frac{dV}{dr} = -n_+ \mu_+ \frac{dn}{dr}\frac{kT_-}{en_-} = -\mu_+ \frac{kT_-}{e}\frac{dn}{dr} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

womit Gleichung (3) gefunden ist. Auf den ersten Blick erscheint es merkwürdig, daß die sehr verschiedenen Ableitungen dieselbe Gleichung liefern. Die Übereinstimmung wird aber deutlich, wenn man bedenkt, daß aus (2) folgt, daß $j$ viel kleiner ist als $n_- \mu_- E$ und daß also die zwei Terme in (1b) einander nahezu gleich sind. Gleichheit dieser zwei Terme liefert aber, falls die Elektronen eine Maxwellsche Verteilung haben, eine Boltzmannsche Statistik. Auch geht aus (2) hervor, daß der Diffusionsterm in (1a) vernachlässigt werden kann.

Wir setzen nun unsere Berechnung fort. Gleichung (6) gibt die Verteilung der Ionen; wenn wir an der Säulenwand $r = R$, $n = 0$ setzen[1]), so muß

$$\frac{\beta e}{\mu_+ kT_-} = \left(\frac{2,4}{R}\right)^2 \quad (8)$$

sein. Sobald $n$ bekannt ist, kennen wir auch $V$ aus der ersten Gleichung (7). Der Wandstrom ist

$$i_w = j_w e 2\pi R = -2\pi R e \mu_+ \frac{kT_-}{e}\frac{dn}{dr}\Big|_{r=R} = 7,83\, \mu_+ kT_- n_m. \quad (9)$$

Eine andere Gleichung ist die bekannte Langevinsche Beweglichkeitsformel

$$i_s = 2\pi \int r n e \mu_- E\, dr = 2\pi \frac{0,75\, e^2 \lambda_- E}{2\sqrt{\frac{2mkT_-}{\pi}}} \int n r\, dr = 5,24\, 10^{-12} \frac{\lambda_- n_m R^2 E}{\sqrt{V_0}}, \quad (10)$$

$i_s$ ist der Säulenstrom (in Ampere), $E$ der Gradient der Säule und $V_0$ die Elektronentemperatur in Volt nach

$$eV_0 = \tfrac{3}{2} kT_- = \tfrac{1}{2} m\bar{v}^2 \quad (1 \text{ Volt} = 7730^0 \text{ K}).$$

[1]) An der Wand befindet sich eine Raumladungsschicht, worauf man die Sondenformel anwenden kann, die eine Gleichung zwischen $i_w$, $n$ und $V_r - V_s$ gibt; diese letztere Größe ist die Potentialdifferenz in der Schicht. Außerdem ist $n_+$ in der Nähe der Wand nicht mehr gleich $n_-$. Es ist nicht einfach (siehe Tonks-Langmuir), diese Gleichungen explizit auszuwerten. Hier halten wir uns an die viel einfachere Bedingung $n = 0$ für $r = R$.

In amerikanischen Arbeiten wird die Elektronentemperatur in Volt ($T_e$) manchmal definiert wie

$$eT_e = kT_- \text{ (1 Volt = 11600° K)}.$$

Hier wird die erste Definition gebraucht ($V_0$)[1].

Wenn die Elektronen eine Maxwellsche Verteilung haben und die Ionisierungswahrscheinlichkeit pro Elektron pro Millimeter Gasdruck

$$P(V) = C\,\frac{V - V_i}{V_i}$$

ist ($V_i$ ist die Ionisationsspannung), so ist nach Killian

$$\beta = \int \mu(v)\, p\, P(v)\, v\, dv = 2p\sqrt{\frac{2kT_-}{\pi m}}\, C\left(1 + \frac{2kT_-}{eV_i}\right) e^{-\frac{eV_i}{kT_-}}, \quad (11)$$

$\mu(v)$ ist die Maxwellsche Verteilung und $p$ ist der Gasdruck in Millimeter. Zusammen mit (8) gibt (11) uns eine Gleichung zur Bestimmung von $T_-$[2].

Wenn die Stromstärke in der Säule noch sehr klein ist, so haben die Elektronen keine Maxwellsche Verteilung, und man muß $\beta$ auf andere Weise berechnen[3].

In den folgenden Paragraphen werden einige Versuche beschrieben, die den Zweck haben, diese Formeln zu prüfen. Hier sei schon bemerkt,

---

[1]) Durch diesen Umstand hat sich in eine frühere Arbeit (Phys. ZS. **33**, 856, 1932) leider ein Fehler eingeschlichen; dort wurde die zweite Definition ($T_e$) gebraucht. Die Resultate der Rechnung ($T_e$) sind mit den Meßresultaten von Seeliger und Hirchert (Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931) verglichen, die aber unsere $V_0$ angeben. Hierdurch ist die Fig. 5 der genannten Arbeit falsch, die experimentellen Punkte sollen mit $^2/_3$ multipliziert werden. Das Resultat dieser Rechnung an Neon ist nun, daß sowohl die berechnete Elektronentemperatur $T_e$ als auch der Gradient $E$ höher ausfallen als die experimentellen Werte bei 50 mA Säulenstrom.

[2]) Dr. W. de Groot hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß die Kombination von (8) und (11) für $V_0$ folgende Gleichung gibt:

$$\frac{1}{\sqrt{V_0}}\left(1 + \frac{4}{3}\,\frac{V_0}{V_i}\right) e^{-\frac{3V_i}{2V_0}} = \frac{\mu p}{C(Rp)^2}\, 7 \cdot 10^{-8},$$

$R$ ist in Zentimeter, $p$ in Millimeter Gasdruck und $V_0$ in Volt ausgedrückt, $\mu$ ist die Beweglichkeit der positiven Ionen in cm/sec pro Volt/cm ($\mu = \mu_+/300$). Das erste Glied ist hauptsächlich eine Funktion von $V_i/V_0$ und wird bei Ne für $V_i/V_0 = 4$, 5 und 6 bzw. $1{,}4 \cdot 10^{-3}$, $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ und $8{,}1 \cdot 10^{-5}$. Für $Rp = 2$ wird das zweite Glied $1{,}1 \cdot 10^{-4}$. $V_0$ sollte also nach dieser Formel 3,9 Volt sein, gefunden wurde etwa 4,0 Volt. Aus dieser Gleichung folgt, daß bei Werten von $Rp$ zwischen 1 und 3 die Elektronentemperatur immer ungefähr $^1/_5$ der Ionisierungsspannung sein muß.

[3]) M. J. Druyvesteyn, Phys. ZS. **33**, 856, 1932.

daß die Meßresultate in guter Übereinstimmung mit den Gleichungen (6) und (7) sind, die Übereinstimmung mit den Gleichungen (9), (10) und (11) ist aber viel schlechter.

§ 2. Um die verschiedenen Formeln des § 1 zu prüfen, wurde eine Röhre hergestellt, wie sie Fig. 1 zeigt. Die Säule hatte eine Länge von 1 m, die lichte Weite war 41,8 mm. $K$ und $A$ sind Glühkathode und Anode. Die Drahtsonde $s_3$ konnte magnetisch bewegt werden, sie war eine Goldsonde (Länge 2 mm, Durchmesser 0,185 mm), die Isolation bestand aus einem aufgeschmolzenen sehr dünnen Glasröhrchen (Durchmesser $\pm$ 0,6 mm), das Glasröhrchen wurde sehr dünn gewählt, da sich zeigte, daß eine etwas dickere Isolation (Durchmesser 2 mm) schon eine merkliche Störung in der Säule hervorrief, wenn die Sonde weit in die Säule hineinragte[1]). Die zwei flachen Sonden $s_1$ und $s_2$ fielen mit der Rohrwand zusammen.

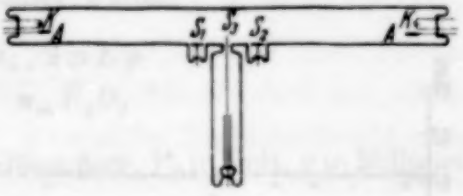


Fig. 1.

Zuerst wurde versucht, ob die Elektronentemperatur konstant ist, ob die Boltzmannsche Statistik an einem Durchschnitt, und ob die Schottkysche Formel der Elektronenkonzentration gültig ist. Hierzu wurde bei 1 mm Neondruck und 0,5 Amp. Säulenstrom die Drahtsonde einem Radius der Säule entlang bewegt. An fünf Punkten hin und vier Punkten zurück wurden auf bekannte Weise Sondencharakteristiken aufgenommen, der Gradient änderte sich durch das Einbringen der Sonde sehr wenig ($< 3\%$).

Tabelle 1.

| | $x$ mm | $V_{0,5}$ Volt | $V_0$ Volt | $i_s$ mA | $V_r$ Volt |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 2,6 | 84,8 | 3,98 | 2,48 | 89,0 |
| IX | 7,3 | 84,1 | 4,05 | 5,0 | 90,4 |
| II | 12,1 | 84,1 | 3,98 | 9,10 | 91,7 |
| VIII | 17,3 | 84,2 | 3,98 | 11,8 | 92,6 |
| III | 22,3 | 84,3 | 3,92 | 12,5 | 92,8 |
| VII | 26,9 | 84,2 | 4,10 | 10,4 | 92,5 |
| IV | 32,0 | 84,3 | 4,10 | 8,30 | 92,0 |
| VI | 35,7 | 84,2 | 4,10 | 4,80 | 90,3 |
| V | 39,8 | 84,9 | 3,98 | 1,95 | 88,4 |

$x$ ist die Entfernung der Sonde von der Wand.

[1]) Beim Einbringen dieser Sonde änderte sich der Gradient merklich und an der Anodenseite der Sonde wurde eine leuchtende Schicht beobachtet, darauf folgte eine Stelle mit etwas weniger Licht und dann wieder eine Schicht. Die Sonde rief also einige stehende Schichten hervor.

Es zeigte sich (Tabelle 1 und Fig. 2), daß die Elektronentemperatur $V_0$ innerhalb der Meßfehler konstant war, die extremen Werte sind 3,92 und 4,10 Volt[1]).

Wenn die Boltzmannsche Statistik gültig ist, so müssen, solange das Sondenpotential kleiner ist als das Raumpotential, für alle Meßpunkte die Elektronensondenströme für einen bestimmten Wert der Sondenspannung gleich sein. In Tabelle 1 ist die Sondenspannung ($V_{0,5}$), die man an die Sonde anlegen muß, um einen Sondenstrom von 0,5 mA zu erhalten, angegeben.

Mit Ausnahme der beiden Punkte an der Wand sind die verschiedenen Werte innerhalb der Meßfehler einander gleich. In der Nähe der Wand

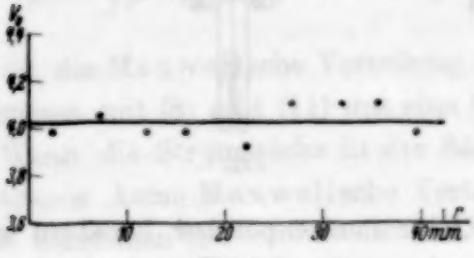



Fig. 2.
Die Figur zeigt die Elektronentemperatur ($V_0$) auf einem Durchschnitt. (Der Punkt $V_0 = 0$ liegt weit unter der Figur.)

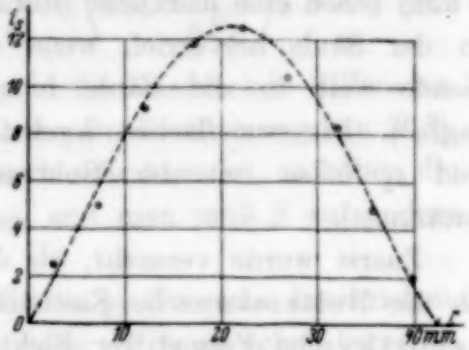



Fig. 3.

wurde $V_{0,5}$ um 0,7 Volt höher gemessen, als man nach der Boltzmannschen Statistik erwarten würde. Dies Verhalten ist auch zu erwarten, weil nahe an der Wand $n_+$ nicht mehr gleich $n_-$ ist[2]).

Die fünfte Spalte der Tabelle 1 zeigt den Sondenstrom beim Raumpotential ($i_s$) ($V_r$ ist das Raumpotential). Da die Elektronentemperatur konstant ist, müssen nach Schottky $i_s$ sowie $n$ durch eine Besselsche Funktion wiedergegeben werden. Die Fig. 3 zeigt, daß die gemessenen Punkte ziemlich gut mit der (gezeichneten) Besselschen Funktion übereinstimmen.

§ 3. Bei der Prüfung der anderen Formeln des § 1 wurde die Drahtsonde immer in die Mitte der Säule gebracht. Der Sondenstrom $i_{ms}$ wurde

---

[1]) Siehe auch R. Seeliger und R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 830, 1931.

[2]) Die Gleichungen der Säule sind (1) und (4) und die Raumladungsgleichung

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(rE) = 4\pi e(n_+ - n_-);$$

aus diesen Gleichungen kann man prinzipiell $n_-$ und $E$ finden; in § 1 ist statt der Raumladungsgleichung $n_+ = n_-$ genommen, wodurch die Lösung (6) in der Nähe der Wand nicht mehr fehlerfrei ist.

bestimmt, indem man den positiven Ionenstrom nach den flachen Sonden $s_1$ und $s_2$ bis zum Sondenpotential, für das der Sondenstrom gleich Null ist, extrapoliert. Der Gradient folgt aus dem Potentialunterschied zwischen $s_1$ und $s_2$, wenn der Sondenstrom Null ist. Es wurden bei 0,5, 1 und 3,1 mm Neon und 0,2, 0,5 und 1 Amp. Säulenstrom der Gradient ($E$), die Elektronentemperatur ($V_0$), die Elektronenkonzentration in der Säulenachse ($n_m$) und der Wandsondenstrom ($i_{ws}$) gemessen. Die gemessenen Werte bei 0,5 mm sind ungenauer als die anderen.

Manchmal wurde bei der Anode ein Hilfsbogen gebrannt, wodurch die Säule ruhiger wurde[1]). Die Formel (9) für den Wandstrom wurde geprüft, indem $\mu_+ p$ aus dieser Gleichung berechnet wurde:

$$\mu_+ p = 12 \cdot 10^{14} \frac{i_{ws}\, 2\pi R p}{n_m V_0 O_s},$$

$O_s$ ist die Sondenoberfläche ($i_{ws}$ ist in Milliampere, $V_0$ in Volt, $p$ in Millimeter, $\mu_+$ in cm/sec pro Volt/cm).

Tabelle 2, Spalte 5 gibt die erhaltenen Werte für $\mu_+ p$ an. Bei 0,5 und 1 mm stimmen die Werte ungefähr mit dem auf ganz andere Weise erhaltenen Wert[2]) $= 0{,}74 \cdot 10^4$ überein. Bei 3,1 mm (speziell bei 1 Amp.) wurde aber ein größerer Wert erhalten, worauf wir noch zurückkommen. Auf ähnliche Weise wurde Formel (10) geprüft, indem $\lambda_- p$ aus dieser Gleichung berechnet wurde.

Tabelle 2.

| $i$ Amp. | $p$ mm | $E$ Volt | $V_0$ Volt | $\mu_+ p \cdot 10^{-4}$ | $\lambda_- p$ | $\frac{\mu_+}{\lambda_-} 10^{-4}$ | $\frac{i_{ws}}{n_m} \cdot 10^{12}$ exp. | $\frac{i_{ws}}{n_m} \cdot 10^{12}$ ber. | $\frac{\frac{i_{ws}}{n_m}\text{exp.}}{\frac{i_{ws}}{n_m}\text{ber.}}$ | $E^*$ | $V_0^*$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 0,5 | 1,52 | 4,30 | 0,98 | 0,15 | 6,7 | 2,7 | 1,8 | 1,5 | 1,5 | 3,7 |
| 0,5 | 0,5 | 1,38 | 4,55 | 0,73 | 0,15 | 4,9 | 2,1 | 2,7 | 0,78 | | |
| 1,0 | 0,5 | 1,16 | 4,63 | 0,72 | 0,17 | 4,2 | 2,1 | 3,1 | 0,68 | | |
| 0,2 | 1,0 | 1,76 | 4,04 | 0,79 | 0,11 | 7,1 | 1,0 | 2,0 | 0,51 | 1,6 | 3,1 |
| 0,5 | 1,0 | 1,14 | 4,02 | 0,82 | 0,16 | 5,3 | 1,1 | 1,9 | 0,54 | | |
| 1,0 | 1,0 | 0,95 | 3,58 | 1,22 | 0,22 | 5,6 | 1,4 | 0,68 | 2,04 | | |
| 0,2 | 3,1 | 1,21 | 3,6 | 1,04 | 0,26 | 4,0 | 0,38 | 2,2 | 0,18 | 1,4 | 2,8 |
| 0,5 | 3,1 | 0,95 | 3,0 | 1,14 | 0,30 | 3,9 | 0,35 | 0,32 | 1,09 | | |
| 1,0 | 3,1 | 0,85 | 2,6 | 1,42 | 0,37 | 3,9 | 0,38 | 0,057 | 6,7 | | |
| | | | | 0,74 | 0,12 | 6,2 | | | | | |

[1]) D. R. P. 555179. W. Pupp, Phys. ZS. **33**, 844, 1932.
[2]) M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **73**, 33, 1931.

Auch hier sieht man in der Tabelle 2, Spalte 6, daß die Werte bei 0,5 und 1 mm Druck ziemlich gut mit dem Wert 0,12 nach Ramsauer und Kollath[1]) übereinstimmen, daß aber bei 3,1 mm größere Abweichungen auftreten.

Man könnte versuchen, die zu großen Werte für $\mu_+ p$ und $\lambda_- p$ bei 3 mm durch die Annahme zu erklären, daß bei 3 mm die Elektronenkonzentration $n_m$ durch das Auftreten von Stößen der Elektronen gegen die Gasatome in der Raumladungsschicht der Drahtsonde zu klein gemessen wurde. Wenn dies der Fall wäre, so müßte $\frac{\mu_+}{\lambda_-}$ auch bei 3 mm mit der Erwartung $(6{,}2 \cdot 10^4)$ übereinstimmen, weil in $\frac{\mu_+}{\lambda_-}\, n_m$ nicht mehr vorkommt. Die Tabelle 2 zeigt, daß bei 3 mm noch immer eine Abweichung auftritt und daß also dieser Fehler wahrscheinlich nicht imstande ist, die ganze Abweichung zu erklären.

Die Anzahl der gebildeten Ionen pro Elektron pro Zentimeter der Säule ist $\frac{i_{ws}}{n_m}$ proportional. Tabelle 2, Spalte 8 gibt die experimentellen Werte von $\frac{i_{ws}}{n_m}$ ($i_{ws}$ in Milliampere), Spalte 9 gibt die berechneten Werte nach der Formel (12) [siehe auch (11) und (10)[2])].

$$\left.\begin{aligned} \frac{i_{ws}}{n_m} &= \frac{O_s \beta e}{2\pi R}\, 2\pi \int r J_0\left(2{,}4\,\frac{r}{R}\right) \mathrm{d}r = \frac{O_s \beta R e}{4{,}63} \\ &= 23{,}5 \cdot 10^{-10}\, p \sqrt{V_0}\left(1 + \frac{4}{3}\frac{V_0}{V_i}\right) e^{-\frac{3V_i}{2V_0}}. \end{aligned}\right| \qquad (12)$$

Man sieht, daß die experimentellen Werte von derselben Größenordnung sind wie die berechneten Werte. Bei 3 mm Ne und 1 Amp. treten aber siebenmal soviel Ionisierungen auf, als man nach Gleichung (12) erwarten würde. Es ist wahrscheinlich, daß unter diesen Umständen die Anzahl der Ionisierungen von angeregten Ne-Atomen beträchtlich wird, da diese Anzahl mit dem Druck und vielleicht auch mit der Stromstärke stärker zunimmt als die Anzahl der Ionisierungen aus normalen Atomen. Bei kleinerem Strom haben die Elektronen keine Maxwellsche Verteilung mehr, und es wird $\frac{i_{ws}}{n_m}$ (exp.) viel kleiner sein als nach (12).

---

[1]) R. Kollath, Phys. ZS. **31**, 985, 1932.

[2]) Hierbei ist $C$ aus der Formel (11) gleich 1,19 genommen. Siehe E. W. Pike, Phys. ZS. **33**, 457, 1932.

Im Laboratorium von Seeliger[1]) sind Messungen der Elektronentemperatur und des Gradienten an Ne-Säulen ausgeführt. Die interpolierten Resultate sind in den zwei letzten Spalten der Tabelle 2 angegeben. Während der Unterschied des Gradienten vielleicht noch innerhalb der Interpolationsfehler liegt, sind die Unterschiede in der Elektronentemperatur viel zu groß. Für die hier diskutierten Resultate ist der Unterschied nicht sehr wichtig, da fast alle Größen an einer bestimmten Säule gemessen worden sind.

§ 4. Es wird vielleicht den Leser gewundert haben, daß die Sondenmethode von Langmuir und Mott-Smith hier ohne weiteres auf eine Neonentladung angewandt wurde, da doch bekanntlich bei dieser Methode sehr viele Prozesse, welche in Edelgasen auftreten, vernachlässigt werden. Zum Beispiel haben verschiedene Autoren gezeigt, daß die positiven Ionen, die metastabilen Atome und die Ne-Resonanzstrahlung Elektronen aus Metallen, also auch aus einer Sonde befreien; hierdurch wird der positive Ionenstrom zu groß gemessen[2]). Die Messungen der Elektronenströme werden durch diese Fehler erheblich weniger beeinflußt, wodurch die Resultate des § 2 viel einwandfreier sind als die des § 3. Es scheint mir jedoch, daß die hier mitgeteilten Versuche es unwahrscheinlich machen, daß durch diese Erscheinungen große Fehler gemacht werden, da doch die verschiedenen Versuche meines Erachtens zu schön mit der Theorie übereinstimmen, obwohl Fehler in $i_{ws}$ von z. B. 30% natürlich durchaus möglich sind.

Selbstverständlich sind die Formeln von § 1 nur auf eine homogene Säule anwendbar. Bei den hier mitgeteilten Messungen traten jedoch immer laufende Schichten auf, die gemessenen Werte sind also nur Mittelwerte, wodurch es eigentlich noch merkwürdiger wird, daß die Übereinstimmung der Versuche mit der Theorie im allgemeinen doch ziemlich gut ist.

Die hier mitgeteilten Versuche können einiges, wenn auch nicht viel, über die Energiebilanz der positiven Neonsäule aussagen. Die Energiebeträge, welche die positiven Ionen und die Elektronen an die Wand abgeben, d. h. die elektrischen Wandverluste $\varepsilon_w$ sind

$$\varepsilon_w = i_{ws}\frac{2\pi R}{O_s}\left(V_i + V_r - V_w + \frac{4}{3}V_0\right).$$

[1]) R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931; A. Lompe u. R. Seeliger, ebenda **15**, 300, 1932.

[2]) W. Uyterhoeven und M. C. Harrington, Phys. Rev. **36**, 709, 1930; M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 228, 1929, und **127**, 373, 1930; I. Langmuir, u. C. G. Found, Phys. Rev. **36**, 604, 1930; **39**, 237, 1932; C. Kenty, ebenda **38**, 377, 1931; **40**, 633, 1932; F. M. Penning, ZS. f. Phys. **78**, 454, 1932.

Tabelle 3.

| $i$ Amp. | $p$ mm | $i \cdot E$ Watt | $\varepsilon_w$ Watt | Strahlung Watt | $\frac{iE-(S+\varepsilon_w)}{iE}$ % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 | 0,5 | 0,69 | 0,24 | 0,16 | 42 |
| 1,0 | 0,5 | 1,16 | 0,51 | 0,31 | 29 |
| 0,5 | 1,0 | 0,57 | 0,25 | 0,18 | 24 |
| 1,0 | 1,0 | 0,95 | 0,52 | 0,35 | 8 |
| 1,0 | 3,1 | 0,85 | 0,23 | ± 0,10 | ± 61 |

Hierbei ist angenommen, daß der Akkomodationskoeffizient der Ionen = 1 ist und daß die Ionen die Raumladungsschicht ohne merkliche Energie treffen. $V_r - V_w$ ist der Potentialunterschied zwischen dem Rand der Raumladungsschicht und der Wand. $V_i$ ist die Ionisierungsspannung des Neons. Tabelle 3 gibt, außer der Leistung $i \cdot E$ und $\varepsilon_w$ auch die Strahlung (alles in Watt pro Zentimeter Rohrlänge) an.

Die Strahlung $S$ wurde aus unveröffentlichten Messungen von Elenbaas, im hiesigen Laboratorium ausgeführt an ähnlichen Säulen, interpoliert. Die letzte Spalte gibt $\frac{iE-(S+\varepsilon_w)}{iE}$, d. h. die Summe der Energie, die in den ultravioletten Resonanzlinien ausgestrahlt wird, und die Volumenverluste. Die Resultate sind nicht sehr genau, da sie durch Messungen an verschiedenen Röhren erhalten wurden; man sieht, daß z. B. bei 1 mm Neon die Strahlung ungefähr 30% und der elektrische Wandverlust 50% ist: es bleibt für die Summe des Volumenverlustes und der Resonanzstrahlung ungefähr 20%.

Sommermeyer[1]) hat die Energiebilanz aus thermischen Messungen bestimmt, er findet bei 1 mm: sichtbare Neonstrahlung 20% Volumenverlust 20%. Wandverluste (= elektrische Wandverluste + Resonanzstrahlung) = 60%. Meine Messungen sind aber zu ungenau, um hieraus weitere Schlüsse ziehen zu können.

Herrn N. Warmoltz danke ich für seine Hilfe bei den Versuchen.

*Eindhoven*, den 22. Dezember 1932.

[1]) K. Sommermeyer. Ann. d. Phys. **13**. 315, 1932.

# Zum Ramaneffekt im Röntgengebiet. II.

Von **W. Kast** und **F. Würstlin** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 9. Februar 1933.)

In zwei der genauen Nachprüfung zugänglichen Fällen wird nachgewiesen, daß die als Ramaneffekt im Röntgengebiet gedeuteten Spektrallinien genau mit bekannten Linien zusammenfallen, deren Auftreten unter den gegebenen Bedingungen durchaus erwartet werden muß.

Entsprechend dem Ramaneffekt an Molekülen sollte bei der Streuung von Röntgenstrahlen durch Atome der analoge Vorgang möglich sein, daß ein Teil der Energie des primären Lichtquantes in innere Energie des Atoms verwandelt wird, z. B. indem ein $K$-Elektron bis in die optische Bahn gehoben wird, während der Rest als sekundäres Lichtquant niedrigerer Frequenz in einer beliebigen Richtung weitergeht.

Die Arbeiten von Bergen Davis und seinen Schülern, die für die Existenz dieses Effektes sprachen, konnten von keinem der anderen Autoren[1]), die sich damit befaßten, bestätigt werden, und es gilt deshalb heute als erwiesen, daß ein solches modifiziertes Quant wenigstens in beliebiger Richtung zum Primärstrahl nicht auftritt. Dagegen teilte B. B. Ray[2]) später Versuche mit, die das für die Primärrichtung selbst wahrscheinlich machen. Während diese Versuche in einer Reihe indischer Arbeiten[3]) mit positivem Ergebnis weitergeführt wurden, versuchten eine Anzahl europäischer und amerikanischer Autoren[4]) vergeblich, den Effekt zu reproduzieren. Doch konnte dieses negative Ergebnis immer nur mit dem Vorbehalt mitgeteilt werden, daß die Versuche vielleicht mit denen von Ray nicht ohne weiteres vergleichbar seien, weil dieser über die Art und die Dicke der von ihm verwendeten Absorber nirgends ausreichende Angaben machte.

---

[1]) W. Ehrenberg, ZS. f. Phys. **53**, 234, 1929; D. Coster, Nature **123**, 642, 1929; W. Kast, ZS. f. Phys. **58**, 519, 1929; J. A. Bearden, Phys. Rev. **36**, 791, 1930; N. S. Gingrich, ebenda S. 1050.

[2]) B. B. Ray, Nature **125**, 859, 1930.

[3]) B. B. Ray, ZS. f. Phys. **66**, 261, 1931; R. C. Majumdar, Nature **127**, 92, 1931; S. Bhargava u. J. B. Mukherji, ebenda S. 273.

[4]) G. A. Lindsay, Nature **127**, 305, 1931; J. M. Cork, ebenda S. 426; Phys. Rev. **32**, 1555, 1931; A. I. Alichanow u. L. A. Arzimovic, ZS. f. Phys. **69**, 853, 1931; J. H. van der Tuuk, Die Naturwissensch. **19**, 308, 1931; O. Berg u. W. Ernst, ebenda S. 401; A. J. O'Leary, Phys. Rev. **37**, 873, 1931; D. Cooksey u. C. D. Cooksey, ebenda S. 1006.

Unterdessen erschien nun eine Notiz von Bhargava und Mukherji[1]), in der genügende Angaben über die experimentellen Bedingungen enthalten sind. Danach wurde bei Durchstrahlung einer Ni-Folie von 60 $\mu$ Dicke mit Ag $K\alpha$-Strahlung nach 150 mA/Stunde ein modifiziertes Band gefunden, das bei $\frac{\nu}{R} = 1019{,}7$ eine scharfe Kante besitzt und nach langen Wellen hin abnimmt, während die Differenz

$$\frac{\nu}{R}\,\mathrm{Ag}\,K\alpha - \frac{\nu}{R}\,\mathrm{Ni}\,K_{\mathrm{abs.}} = 1632{,}6 - 612{,}0 = 1020{,}6$$

ist. Wir haben es daraufhin unternommen, diesen Befund unter genauer Reproduktion der Bedingungen nachzuprüfen. Wir verwendeten ein Röntgenrohr nach Philips-Seemann mit Ag-Antikathode in Verbindung mit einer vierstufigen Hg-Diffusionspumpe, wobei durch den Umbau nach Dr. Seemann die Entfernung des Fensters von der Mitte der Antikathode auf nur 15 mm reduziert war. Spektroskopiert wurde mit divergentem Strahlenbündel und feststehendem Kalkspatkristall. Die Ni-Folie von 60 $\mu$ Dicke wurde dicht an dem Spalt des Spektrographen befestigt. Als Wellenlängenmarken dienten die Linien der zweiten Ordnung der $K$-Serie des Silbers und die Br-Kante.

Die Aufnahmen wurden bei 36 $\mathrm{kV_{eff}}$ und 160 mA/Stunden belichtet, sie zeigen mit und ohne Nickelfilter bis auf die allgemein größeren Schwärzungen der letzteren keinerlei Unterschied. Insbesondere tritt das von Bhargava und Mukherji beobachtete modifizierte Band nicht auf. Dagegen ist die $L$-Serie von Hg auf den Aufnahmen sehr deutlich zu sehen, und es zeigt sich, daß die Linie Hg $L\gamma$ mit 893,5 X-E. bzw. $\frac{\nu}{R} = 1019{,}9$ genau mit der beschriebenen scharfen Kante des modifizierten Bandes $\left(\frac{\nu}{R} = 1019{,}7\right)$ zusammenfällt. Wir haben darauf versucht, die Intensität des Hg-Spektrums durch besonders sorgfältiges Fernhalten des Hg-Dampfes der Diffusionspumpe herabzusetzen, und es gelingt, sowohl Hg $L\alpha$ und $L\beta$ fast unsichtbar zu machen. $L\gamma$ dagegen, das auf der kurzwelligen Seite der Bromkante liegt, bleibt stets deutlich sichtbar.

Gegen Schluß unserer Versuche kam uns eine ausführlichere Mitteilung von Bhargava und Mukherji[2]) zur Kenntnis, in der dasselbe Experiment beschrieben ist. Im Gegensatz zu der früheren Notiz wird hier nicht von

[1]) S. Bhargava u. J. B. Mukherji, Nature **127**, 305, 1931.
[2]) S. Bhargava u. J. B. Mukherji, Bull. Akad. Allahabad **1**, 48, 1931/32.

einem modifizierten Band, sondern nur von einer modifizierten Linie an der Stelle der früheren Bandkante gesprochen. Das macht in Verbindung mit der Angabe, daß bei den Versuchen ebenfalls eine Hg-Diffusionspumpe verwendet wurde, die Möglichkeit einer Täuschung durch die Hg$L\gamma$-Linie wahrscheinlich. Die genannte Arbeit berichtet nun aber noch von einem weiteren Experiment, nämlich der Durchstrahlung von sechs Blatt gewöhnlichen schwarzen Papieres mit Cu$K\beta$-Strahlung, wobei eine modifizierte Linie bei $\frac{\nu}{R} = 636{,}6$, entsprechend $\frac{\nu}{R}\ \mathrm{Cu}K\beta - \frac{\nu}{R}\ \mathrm{C}K_{\mathrm{abs}} = 655{,}9 - 20{,}1 = 635{,}8$, gefunden wurde. Dabei ist wieder bedenklich, daß (wovon die Autoren nicht sprechen) Zn$K\alpha$ bei $\frac{\nu}{R} = 636{,}4$ liegt und daß das andeutungsweise Auftreten von Zn$K\alpha$ auch bei Verwendung reinsten Kupfers nach so langer Belichtung kaum zu vermeiden sein dürfte. Außerdem läßt die dort wiedergegebene Photometerkurve auf der langwelligen Seite neben der modifizierten Linie, die sich deutlich, und zwar völlig symmetrisch aus dem kontinuierlichen Untergrund heraushebt, noch eine zweite schwächere Zacke gut erkennen, die genau an der Stelle von Zn$K\alpha'$ liegt.

In den beiden Fällen, die unserer Nachprüfung zugänglich waren, fällt also die modifizierte Linie so unmittelbar mit einer bekannten Spektrallinie zusammen, deren Auftreten unter den gegebenen Umständen durchaus erwartet werden muß, daß die Schlüsse über die Existenz des erwarteten Effektes hinfällig werden.

Wir haben der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Beschaffung des Röntgenrohres, der Diffusionspumpe und der Ventile der Hochspannungsapparatur zu danken, der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg i. Br. für die Mittel für die übrigen Teile der Hochspannungsanlage.

*Freiburg i. Br.*, Physik. Institut d. Universität, 6. Februar 1933.

# Zur Frage nach dem inneren Photoeffekt im Kupferoxydul.

Von **D. Nasledow** und **L. Nemenow** in Leningrad.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1933).

In der vorliegenden Arbeit wurde der innere Photoeffekt in verschiedenen Kupferoxydulproben untersucht. Außerdem wurden auch einige mit ihm verknüpfte Erscheinungen einer Betrachtung unterzogen. Die Versuche wurden sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt. Es ergab sich, daß die elektrische Leitfähigkeit von $Cu_2O$, die bei Zimmertemperatur $10^4$ Ohm · cm betrug, im Gebiete niedriger Temperaturen dem üblichen Gesetz $\sigma = Ae^{-\frac{B}{T}}$ folgt, wo $B = 0{,}24$ Volt ist. In derartigen Proben gelang es nicht, den inneren Photoeffekt auch bei einer Temperatur von 90° K zu beobachten. Hingegen wird die beobachtete Vergrößerung der Leitfähigkeit, wie eine Reihe von besonderen Versuchen zeigte, durch die thermische Wirkung des Lichtes hervorgerufen. An denselben Proben versuchten die Verfasser an Hand verschiedener Experimente die Existenz einer Diffusionspotentialdifferenz aufzudecken. Jedoch fielen in allen Fällen die Versuchsresultate ungeachtet der großen Genauigkeit negativ aus. Die Verfasser sprechen ihre Vermutung aus, daß der innere Photoeffekt in $Cu_2O$ äußerst gering ist und stellen zwecks Absonderung desselben Versuche mit schlecht leitenden $Cu_2O$-Proben ($\varrho = 10^7$ Ohm·cm) an. Bei der Temperatur der flüssigen Luft konnte eine 600fache Vergrößerung der Leitfähigkeit beobachtet werden, was sich nur durch den inneren Photoeffekt erklären läßt. Die Versuchsresultate werden zum Schluß einer allseitigen Beurteilung unterworfen.

## 1. Einleitung.

Bisher beruhten alle Theorien der im Kupferoxydul vor sich gehenden Prozesse auf der Voraussetzung, daß in demselben ein innerer Photoeffekt existiert. Dies bezieht sich nicht nur auf die Theorie des Sperrschichtphotoeffektes, sondern auch auf die Theorie derjenigen Erscheinungen, welche von Dember[1]) und Bergmann[2]) entdeckt und untersucht wurden. Die Möglichkeit der Existenz eines inneren Photoeffektes in Kupferoxydul folgt auch aus der Größe der Dissoziationsarbeit eines Elektrons, die sich aus dem Temperaturkoeffizienten seiner elektrischen Leitfähigkeit ergab. Es zeigt sich, daß der innere Photoeffekt in diesem Material eine im ultraroten Teil des Spektrums liegende Grenze haben muß. Darüber hinaus haben viele Forscher die Änderung der Leitfähigkeit von $Cu_2O$ unter der Einwirkung des Lichtes untersucht und eine Reihe von Gesetz-

[1]) H. Dember. Die Naturwissensch. **20**, 758, 1932; Phys. ZS. **32**, 554, 856, 1931 u. a.

[2]) L. Bergmann. Die Naturwissensch. **20**, 15, 1932; Phys. ZS. **33**, 209, 621, 1932.

mäßigkeiten, wie z. B. die spektrale Verteilung und anderes studiert [siehe die Arbeiten von Pfund[1]), Schönwald[2]) u. a.].

Als ganz unerwartet erscheinen diejenigen Resultate, welche vor kurzer Zeit Schottky und Waibel[3]) bei der Untersuchung dieser Frage erhielten. Zwecks Erhaltung möglichst reiner Resultate trugen die letzteren unter Beobachtung einer Reihe von Vorsichtsmaßnahmen auf die Probe von $Cu_2O$ metallische Elektroden auf, im Wege der Verdampfung des Metalls im hohen Vakuum.

Dies geschah zu dem Zweck, um die Möglichkeit der Entstehung einer Sperrschicht zu vermeiden, da die Anwesenheit einer solchen die zu beobachtenden Erscheinungen stark komplizieren könnte. Auf diese Weise gelang es ihnen in der Tat, die Rolle der Sperrschicht auszuschließen.

Die von diesen Autoren bei Zimmertemperatur durchgeführten Untersuchungen zeigten die völlige Abwesenheit einer Leitfähigkeitsänderung des Kupferoxyduls unter der Einwirkung der Belichtung. Als obere Grenze der Leitfähigkeitsänderung bei ihren Versuchsbedingungen erscheint der Wert 0,01%. In Anbetracht der sehr großen prinzipiellen Wichtigkeit dieses Problems schien es uns notwendig, die Untersuchung des inneren Photoeffektes in $Cu_2O$ nicht nur bei Zimmertemperatur auszuführen, sondern auch im Gebiet tiefer Temperaturen, wo die Dunkelleitfähigkeit des $Cu_2O$ ganz klein wird und es leichter ist, einen unbedeutenden Zuwachs der Leitfähigkeit unter dem Einfluß der Belichtung aufzudecken und zu untersuchen.

## 2. Gegenstand der Untersuchung.

Als Untersuchungsobjekt wurden kompakte Plättchen von Kupferoxydul gewählt. Letztere wurden aus Plättchen elektrolytischen Kupfers im elektrischen Ofen bei der Temperatur von 1060° C erzeugt. Dabei wurde die Temperatur konstant gehalten und mittels eines Thermoelementes, dessen eine Lötstelle sich im Ofen befand, gemessen. Die Plättchen wurden 45 Minuten lang im Ofen gehalten. Ihre Dicke betrug 0,3 mm. Die Abkühlung ging im Wasserdampf bei der Temperatur von 100° C vor sich. Der letzte Umstand verhindert die Möglichkeit der Entstehung von Kupferoxyd (CuO) in beträchtlichen Mengen. Die chemische Untersuchung der Zusammensetzung des dabei erhaltenen Kupferoxyduls zeigte, daß CuO in nicht größeren Mengen als 0,5% enthalten war. Man kann somit annehmen, daß wir es in diesem Falle

[1]) A. H. Pfund, Phys. Rev. **7**, 289, 1916.
[2]) B. Schönwald, Ann. d. Phys. **15**, 395, 1932.
[3]) W. Schottky und F. Waibel, Phys. ZS. **33**, 583, 1932.

mit einer genügend reinen Probe zu tun haben. Der spezifische Widerstand der Proben bei Zimmertemperatur war von der Größenordnung $10^4$ bis $10^5$ Ohm. Eine der wesentlichsten Aufgaben bestand in der Beseitigung der Möglichkeit der Entstehung einer Sperrschicht beim Auftragen der Elektroden auf der Grenze $Cu_2O$—Metall, da die Anwesenheit einer solchen Schicht, wie bereits oben bemerkt wurde, die Lösung der Aufgabe äußerst komplizieren würde. Um die Ausbildung einer Sperrschicht zu verhindern, wurden die Elektroden durch Verdampfung des Metalles im hohen Vakuum ($10^{-6}$ mm) erzeugt. Vorher wurde die Oberfläche des Kupferoxyduls sorgfältig abgeschliffen. In Fig. 1 ist ein Schnitt durch die untersuchte Probe B gezeigt. Anfangs wurde auf einer Seite der Probe B eine dicke Metallschicht 1 aufgetragen. Auf der entgegengesetzten Seite wurde zuerst mittels einer besonderen Schablone eine halbdurchsichtige Metallschicht 2 und sodann ein Schutzring 3 in Gestalt einer dicken Metallschicht angebracht. Als zu verdampfendes Metall diente von jedweden Beimengungen freies Gold.

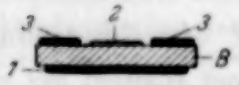


Fig. 1.

## 3. Beschreibung der Anordnung.

Die Versuche gingen in folgender Weise vor sich. Auf einer Messingunterlage $E$ (Fig. 2 und 3), die als eine der Elektroden diente, befand sich das zu untersuchende Plättchen von Kupferoxydul $B$. An dieses wurde mittels der Schrauben $Z_1$ und $Z_2$ der obere Teil der Vorrichtung angepreßt, welcher in einem Zylinder $W$ endigte, der als zweite Elektrode diente und durch einen Quarzring $O$ isoliert war. An diesem Teil $H$ wurden zwei federnde Elektroden $C_1$ und $C_2$, die gegen den Quarzring angedrückt und zur Erde abgeleitet waren, befestigt. In Anbetracht der sehr großen Sprödigkeit der Kupferoxydulplättchen wurde der Kontakt mit den Goldelektroden nicht unmittelbar, sondern durch Vermittlung einer Bleifolie $F$ hergestellt. Die Spannung an der Unterlage $E$ vermittelte ein Draht $d_2$, welcher in einem Glasrohr durch den Ebonitstöpsel $C$ nach außen ging. Die Elektrode $W$ war durch eine Leitung $d_1$ mit dem Elektrometerkreis verbunden. Zur Isolation der letzteren diente ein Quarzrohr $K$, das durch den Ebonitstöpsel $C$ nach außen ging. Der obere Teil der Vorrichtung $H$ war vom unteren durch Ebonitpfropfen $P_1$ und $P_2$ isoliert, in welche sich die Richtbolzen $N_1$ und $N_2$ einfügten, die nicht erlaubten, daß der obere Teil der Vorrichtung sich gegen den unteren verschob. Die ganze Vorrichtung war am Ebonitstöpsel $C$ mittels dünner Stahlstangen $a_1$ und $a_2$ befestigt. Durch ein Glasfenster $D$, welches in demselben Ebonitstöpsel $C$ eingekittet war, wurde die Probe in der durch Pfeile angezeigten Richtung

belichtet. Dank dieser Konstruktion konnte das Licht nur auf die halbdurchsichtige Goldelektrode des Kupferoxyduls auffallen. Der auf diese Weise zusammengesetzte Apparat mit der darin festgeklemmten Probe wurde in ein an dem einen Ende abgeschmolzenes Glasröhrchen eingesetzt, welches durch Phosphoranhydrid getrocknet wurde. Sodann wurde der Ebonitstöpsel des Apparates sorgfältig abgekittet. Das Glasrohr befand sich seinerseits in einem metallischen Mantel $L$, der zur Vermeidung der Wirkung von Induktionsladungen, die durch Reibung der flüssigen Luft an den Wänden entstehen könnten, zur Erde abgeleitet war. Der endgültig zusammengestellte Apparat wurde in ein Dewargefäß, das mit flüssiger Luft gefüllt

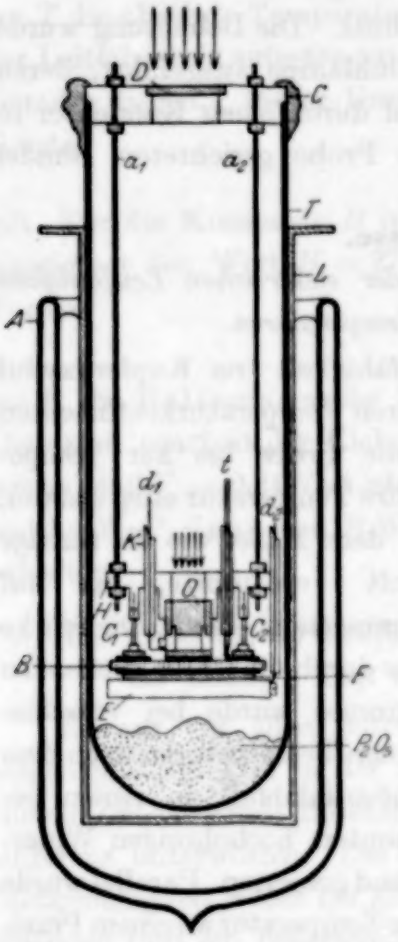



Fig. 2.

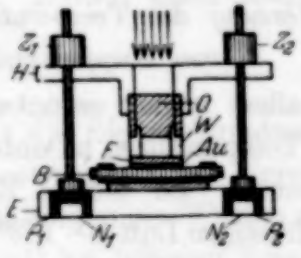



Fig. 3.

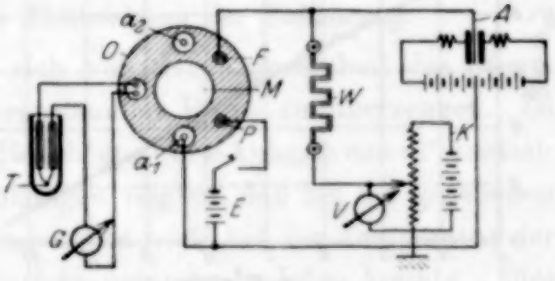



Fig. 4.

werden konnte, eingebracht. Die Temperatur der Probe wurde durch ein Thermoelement (Kupfer—Konstantan) kontrolliert, dessen eine Lötstelle sich an das zu untersuchende Plättchen des $Cu_2O$ anschmiegte.

Das allgemeine Messungsschema ist in Fig. 4 dargestellt. Hier ist $O$ die Ansicht des Ebonitstöpsels $C$ (Fig. 2) von oben. $F$ ist das Quarzröhrchen für die Leitung, welche die obere halbdurchsichtige Elektrode der Probe mit dem Faden eines Fadenelektrometers nach Lutz-Edelmann

verbindet. $P$ ist die Ausführungsstelle des Drahtes, welcher die untere Elektrode der Probe mit der Batterie $E$ verbindet, deren zweiter Pol geerdet ist. $T$ ist die Null-Lötstelle des Thermoelementes, $M$ das Glasfenster, durch welches belichtet wurde. Die Messung des durch die Probe fließenden Stromes geschah nach der Methode der konstanten Ablenkung mit Hilfe eines hochohmigen Widerstandes $W$. Schließlich stellt $K$ die Kompensationsschaltung dar, mit deren Hilfe die Genauigkeit der Messungen bedeutend erhöht werden konnte. Der Apparat und der ganze Elektrometerkreis befanden sich im sicheren elektrostatischen Schutz. Die Belichtung wurde in allen Versuchen mittels einer 500 Watt-Glühlampe ausgeführt, deren Licht durch ein Wasserfilter durchgelassen und durch einen Kondensor in einem intensiven, auf die zu untersuchende Probe gerichteten Bündel konzentriert wurde.

## 4. Messungsergebnisse.

*a) Die Messung des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Kupferoxydul bei tiefen Temperaturen.*

Vor allem schien es notwendig, die Leitfähigkeit von Kupferoxydul bei tiefen Temperaturen zu untersuchen und ihren Temperaturkoeffizienten zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde die Probe bis zur Temperatur der flüssigen Luft (— 183° C) abgekühlt; ihre Temperatur stieg sodann, in dem Maße, wie die flüssige Luft verdampfte, bis auf Zimmertemperatur. Die Stärke des durch die Probe fließenden Stromes wurde bei verschiedenen Temperaturen nach dem Potentialabfall an einem bekannten hochohmigen Widerstand gemessen. Parallel wurde die Temperatur an einem Präzisionsmillivoltmeter abgelesen. Dieser Erwärmungsprozeß des $Cu_2O$ dauerte infolge schlechter Wärmeabgabe viele Stunden, was die Stromstärke und Temperatur genau zu messen gestattete. Die an die Probe angelegte Spannung betrug bei allen Versuchen 4 Volt bei einer Dicke der Probe von 0,3 mm. Aus dem Werte der Stromstärke $J$ und dem Abfall der Spannung an der Probe war es leicht, ihren Widerstand zu berechnen. Zur Charakterisierung der Widerstandsänderung des untersuchten Kupferoxyduls mit der Temperatur wollen wir folgende Zahlen anführen: Der Widerstand

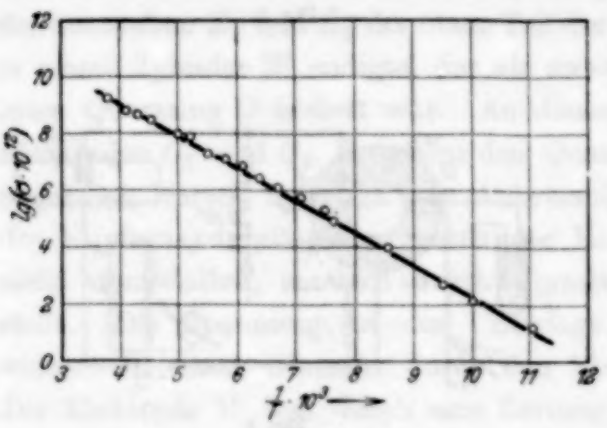


Fig. 5.

der Probe betrug bei 14° C 670 Ohm, bei der Temperatur der flüssigen Luft $6 \cdot 10^{10}$ Ohm. Im letzteren Falle wurde das Kupferoxydul fast zum Isolator. Man konnte in ihm bereits schwach ausgeprägte Polarisationserscheinungen beobachten. Den Meßwiderstand mußte man in dem Maße, wie die Stromstärke wuchs, verkleinern. In den zu beschreibenden Versuchen wurde in den Grenzen von $2{,}5 \cdot 10^9$ bis $10^2$ Ohm variiert.

In Fig. 5 ist die Leitfähigkeitsänderung des zu untersuchenden Kupferoxyduls mit der Temperatur gezeigt. Hier ist auf der Abszissenachse $1/T$, wo $T$ die absolute Temperatur ist, auf der Ordinatenachse der Logarithmus der Leitfähigkeit aufgetragen. Man sieht, daß die Punkte ganz gut auf der Geraden liegen. Dieser Umstand spricht dafür, daß auch für $Cu_2O$ das Gesetz:

$$\sigma = Ae^{-\frac{B}{T}}$$

gilt. Für die Konstante $B$ ist es leicht, aus der in Fig. 5 angeführten Abhängigkeit den Wert $B = 2700$ zu erhalten. Daraus kann man nach der Formel

$$V = \frac{BK}{e},$$

wo $K$ die Boltzmannsche Konstante und $e$ die Elementarladung ist, die Dissoziationsarbeit des Elektrons $V$ leicht bestimmen. Die Berechnungen zeigen, daß $V = 0{,}24$ Volt ist. Diese Zahl liegt denjenigen Werten sehr nahe, welche W. P. Juse und B.W. Kurtschatow[1]) bei höheren Temperaturen erhielten.

*b) Die Änderung der Leitfähigkeit des Kupferoxyduls bei der Temperatur der flüssigen Luft unter der Einwirkung der Belichtung.*

Es war vor allem notwendig, sich von der Abwesenheit des Sperrschichtphotoeffektes in der zu untersuchenden Probe zu überzeugen. Zu diesem Zwecke wurde die letztere der Belichtung ohne Anlegen einer Potentialdifferenz unterworfen. Die Beobachtungen zeigten, daß bei der gegebenen Meßgenauigkeit weder bei Zimmertemperatur noch bei der Temperatur der flüssigen Luft ein Sperrschichtphotoeffekt gefunden werden konnte. Dies heißt selbstverständlich nicht, daß ein solcher überhaupt nicht vorhanden war, sondern daß er offenbar auch bei tiefen Temperaturen ganz unbedeutend ist. Nach diesen vorbereitenden Versuchen wurde die Untersuchung des inneren Photoeffektes bei angelegtem Felde vorgenommen, wobei die Spannung des Feldes ungefähr 100 Volt/cm betrug. Bei Zimmertemperatur konnte der Effekt der Leitfähigkeitsänderung unter dem Einfluß der Belichtung nicht beobachtet werden. Dabei wurde der Dunkelstrom, der von der

[1]) W. Juse u. B. Kurtschatow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 453, 1932.

Größenordnung $10^{-3}$ Amp. war, kompensiert, wonach die Empfindlichkeit des Elektrometers vergrößert wurde. Dies Resultat scheint nicht besonders merkwürdig zu sein, da der innere Photoeffekt unter diesen Bedingungen, wenn er überhaupt existiert, wahrscheinlich verschwindend klein ist. Die Meßgenauigkeit erlaubte nicht, ihn zu finden, falls die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit kleiner als 1% sein würde. Anders müßte es sich bei der Temperatur der flüssigen Luft verhalten. Die Dunkelleitfähigkeit sollte sich in diesem Falle, wie aus den Resultaten des vorhergehenden Paragraphen ersichtlich ist, ungefähr auf den $10^8$ten Teil verkleinern, während der photoelektrische Strom prinzipiell von der Temperatur merklich nicht abhängen soll. Daraus folgt, daß bei solch tiefen Temperaturen eine Vergrößerung der Leitfähigkeit bei Belichtung um ein Vielfaches beobachtet werden müßte, wie dies bei einer Reihe von Dielektrizis der Fall ist. Hier ist es notwendig, die unlängst veröffentlichten Arbeiten von Schönwald zu erwähnen, der den inneren Photoeffekt in $Cu_2O$ bei Zimmertemperatur besonders untersucht hat, wobei er sich einer intermittierenden Belichtung und einer besonderen Verstärkeranordnung bediente. Im Falle eines spektral unzerlegten Lichtes beobachtete er in der erwähnten Arbeit Photoströme bis $10^{-5}$ Amp. (Energieabfall 0,1 Watt). Der Dunkelstrom war dabei ungefähr $10^{-3}$ Amp., d. h. die Änderung der Leitfähigkeit betrug 1%. Eine einfache Überlegung zeigt, daß bei einer solchen Größe des primären Photostromes bei der Temperatur — 183° C eine beträchtliche Vergrößerung der Leitfähigkeit der untersuchten Proben beobachtet werden müßte. Nachdem sich im Apparat die Temperatur der flüssigen Luft eingestellt hatte, was man aus den Ablesungen an dem in den Kreis des Thermoelementes eingeschalteten Millivoltmeter schließen konnte, wurde der Dunkelstrom gemessen, der sich zu $10^{-11}$ Amp. ergab. Der Beginn der Belichtung hatte eine mehrmalige Vergrößerung der Leitfähigkeit zur Folge. Das Anwachsen des Stromes ging jedoch nicht sogleich vor sich, wie aus der Fig. 6 zu ersehen ist, wo auf der Abszissenachse die Dauer der Belichtung in Minuten und auf der Ordinatenachse eine dem durch die Probe fließenden Strome proportionale Größe aufgetragen ist. Der Gang dieser Kurve ist für die photoelektrischen Erscheinungen nicht ganz üblich. In der zehnten Minute wurde die Belichtung unterbrochen. Man sieht, wie

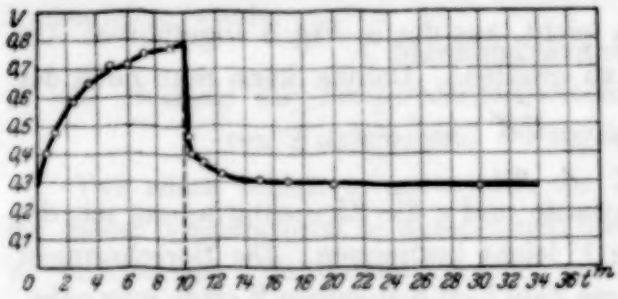


Fig. 6.

der Strom allmählich sinkt und zu seinem anfänglichen Wert zurückkehrt. Dies Bild der Erscheinung erinnert ganz an einen thermischen Effekt, der in unserem Falle möglicherweise durch den Einfluß des Lichtes hervorgerufen wurde. Es ist deshalb verständlich, daß es notwendig schien, die Rolle der Erwärmung nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe der unten beschriebenen Versuche angestellt.

*I. Der Versuch mit einem Ebonitfilter.*

Das Wasserfilter wurde entfernt. Dabei wurden zwei Messungen des durch die Probe fließenden Stromes bei der Temperatur — 183° C durchgeführt: des Dunkelstromes und des Stromes bei Belichtung. Ihr Unterschied gab uns den Zuwachs des Stromes. Sodann wurde in den Weg des Lichtes ein Ebonitfilter von der Dicke 0,5 mm gestellt und wieder analoge Messungen gemacht. Das Verhältnis der Zusatzströme betrug dabei 3,1. Danach wurde derselbe Versuch unter denselben Bedingungen, aber natürlich bei Zimmertemperatur, mit einer Mollschen Thermosäule an Stelle der Probe von $Cu_2O$ ausgeführt. In diesem Falle konnten wir das Verhältnis der auf die Probe fallenden Lichtenergien mit und ohne Filter messen. Dies lieferte den Wert 3,6. Der Versuch spricht, in Anbetracht der ziemlich gleichen Werte für die Verhältnisse der Ströme und der Lichtenergien, zugunsten des thermischen Charakters des beobachteten Effektes. Es ist bekannt, daß Ebonit ziemlich gut die Strahlen mit der Wellenlänge $\lambda > 1{,}5\ \mu$ durchläßt. Wenn wir es in unserem Falle nur mit einem inneren Photoeffekt zu tun hätten, so könnte man kaum ein derartiges Zusammenfallen der Verhältnisse erwarten.

*II. Der Versuch mit einem Thermoelement.*

Die Lötstelle eines Thermoelementes wurde an die obere halbdurchsichtige Elektrode der Kupferoxydulrobe angedrückt. Die letztere wurden sodann bis zur Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt. Bei Abwesenheit der Belichtung wurde der thermoelektrische Strom kompensiert und in den Kreis ein empfindliches Spiegelgalvanometer ($10^{-9}$ Amp.) eingeschaltet. Sodann wurde die Belichtung eingesetzt. Die unter diesen Bedingungen gemessene Temperatur des Thermoelementes, welche derjenigen der Probe nahe war, ist in Abhängigkeit von der Zeit in Fig. 7 aufgetragen. Man sieht, daß die Temperatur sich nach 10 Minuten einstellt und gleich

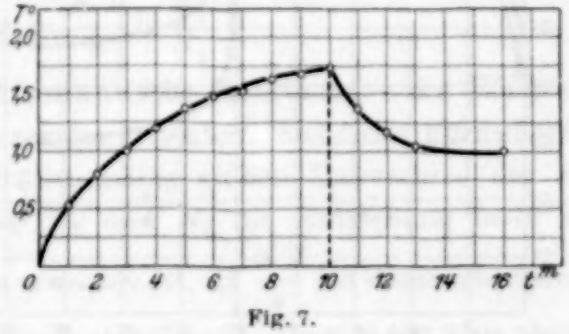


Fig. 7.

1,8° C wird. Nach Abbrechen der Belichtung wird ein allmählicher Temperaturabfall beobachtet. Diese Versuche wurden auch mit einem Wasserfilter ausgeführt. Der Gang der ganzen Erscheinung erinnert an den Charakter der Änderung der Leitfähigkeit des $Cu_2O$ unter der Einwirkung des Lichtes. Die Änderung $\Delta R$ des Widerstandes $R$ der untersuchten Probe bei 10 Minuten langer Belichtung beträgt

$$\frac{\Delta R}{R} = 0{,}8.$$

Andererseits liefert die mittels des Thermoelementes gemessene Erwärmung auf Grund des Gesetzes für die Widerstandsänderung des $Cu_2O$ mit der Temperatur für diese Größe den Wert

$$\frac{\Delta R}{R} = 0{,}7.$$

So zeigt uns auch dieser Versuch, daß die beobachteten Erscheinungen im wesentlichen thermischen Ursprungs sind.

### *III. Der Versuch mit geschwärzter Oberfläche der Probe.*

Als letzter, entscheidender Versuch wurde der folgende unternommen. Derjenige Teil der Oberfläche der oberen halbdurchsichtigen Elektrode, auf welchen die Lichtstrahlen fielen, wurde mit einer dichten Schicht Chinesischer Tusche bedeckt, die auch für die ultraroten Strahlen, wie Versuche mit der Mollschen Thermosäule zeigten, undurchsichtig ist. Wenn unsere Vermutung über den thermischen Ursprung der Leitfähigkeitsänderung bei Belichtung richtig ist, so sollten wir in diesem Falle dieselbe Kurve für die Änderung des durch die $Cu_2O$-Probe fließenden Stromes erhalten. Die Versuche wurden bei der Temperatur der flüssigen Luft in demselben Apparat und unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt. In Fig. 8 sind zwei Kurven gezeigt. Die erste Kurve entspricht dem Fall, daß als obere

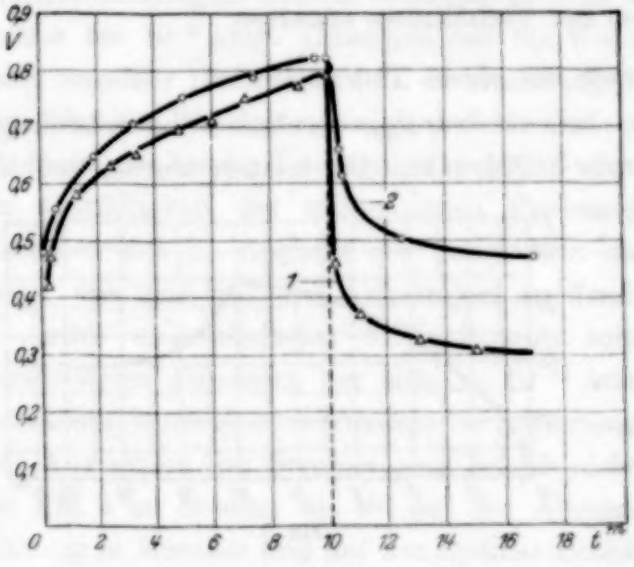


Fig. 8.

Elektrode eine halbdurchsichtige Goldschicht diente. In diesem Falle drang das Licht ins Innere der Probe ein. Die zweite Kurve wurde mit der oberen Tuscheelektrode erhalten, so daß das Licht ins Innere der Probe allem Anschein nach nicht eindringen und folglich auch keine photoelektrische Wirkung hervorrufen konnte. Die Kurve 2 verläuft etwas oberhalb der Kurve 1, was ganz selbstverständlich ist, da wir in diesem Falle eine fast vollständige Absorption der Lichtenergie haben. Übrigens kann man annehmen, daß die Kurven sich superponiert haben. Diesen Versuch kann man als die Frage endgültig im Sinne unserer Vermutung entscheidend betrachten.

## 5. Einige andere Versuche mit analogen Kupferoxydulproben.

Mit ähnlichen Kupferoxydulproben ($\varrho \sim 10^4$ Ohm · cm) wurde auch eine Reihe anderer Versuche angestellt, welche ebenfalls die Anwesenheit eines inneren Photoeffektes feststellen könnten.

In letzter Zeit erschien im Druck eine größere Anzahl von Untersuchungen, die der Erforschung verschiedener physikalischer Eigenschaften des Kupferoxyduls gewidmet sind. Einige von ihnen, wie z. B. die von Dember, Bergmann u. a. beobachteten Erscheinungen, brauchen zu ihrer Erklärung die Entstehung einer Konzentrationspotentialdifferenz im Innern des Kupferoxyduls bei Belichtung. In der Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles soll ein Potentialgradient existieren, der durch die verschiedene Konzentration des Elektronengases bedingt ist. Die klassische Statistik, der anscheinend das Elektronengas in Halbleitern unterliegt, führt bekanntlich zu dem Schluß, daß bei Berührung zweier Körper mit den Konzentrationen des Elektronengases bzw. $N_1$ und $N_2$ auf ihren Grenzflächen die Diffusionspotentialdifferenz:

$$\varphi = \frac{KT}{e} \lg \frac{N_1}{N_2}$$

entstehen soll, wo $K$ die Boltzmannsche Konstante, $e$ die Elementarladung und $T$ die absolute Temperatur bedeuten. Aus dieser Formel ersieht man, daß nur bei einem verhältnismäßig großen Unterschied der Konzentration des Elektronengases $N_1$ und $N_2$ die Entstehung mehr oder weniger großer Werte von $\varphi$ zu erwarten ist, da $\frac{KT}{e}$ bei Zimmertemperatur 0,025 Volt und bei der Temperatur der flüssigen Luft 0,007 Volt beträgt. In Fig. 9 ist das betreffende Versuchsschema gezeigt. Die Hälfte der Probe $a$ ist beleuchtet, die zweite Hälfte $b$ befindet sich im Schatten. Die Elektronen sollten dabei aus dem Teil $a$ in den Teil $b$ diffundieren, bis ein Gleich-

gewichtszustand sich eingestellt hat. Als Versuchsobjekte wurden kompakte Plättchen von Kupferoxydul, die nach der oben beschriebenen Methode erzeugt wurden, verwendet. Im Laufe der Versuche wurden drei Arten von Elektroden verwendet: 1. aus Tusche, 2. silberne, 3. goldene. Die letzten waren von jedweden Beimengungen frei. Die Elektroden wurden dabei auf einer Seite der Probe angebracht, was die Möglichkeit bot, beide Elektroden zur Kontrolle gleichzeitig mit dem Licht ein und derselben Intensität zu beleuchten.

Als Meßinstrument diente ein Comptonelektrometer mit der Empfindlichkeit von 25000 Skalenteilen pro Volt ($4 \cdot 10^{-5}$ Volt/Skalent.), das von dem Präzisionsmechaniker des Instituts, N. M. Reinow, hergestellt wurde.

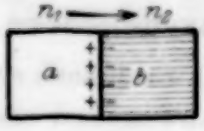


Fig. 9.

In Fig. 10 ist das Schaltungsschema desselben dargestellt. Eine Elektrode der Probe $D$ wurde mit dem isolierten Quadrantenpaar des Elektrometers $E$ verbunden, die zweite wurde zur Erde abgeleitet. Als Lichtquelle $S$ diente eine Wolframglühlampe von 500 Watt, die sich im Brennpunkt des Kondensors befand. Auf diese Weise konnte auf die Probe ein intensives Bündel paralleler Strahlen geworfen werden. Zwecks Vermeidung einer beträchtlichen Erwärmung wurde in den Weg der Lichtstrahlen ein Wasserfilter $F$ gestellt. Mit Hilfe eines speziellen, bernsteinisolierten Umschalters, der in der Zeichnung nicht dargestellt ist, konnte man an das Elektrometer eine geeichte Spannung anlegen, oder das ganze System isolieren. Die gesamte Meßanordnung, mit Ausnahme der zur Eichung dienenden, befand sich in einem sicheren elektrostatischen Schutz. Die Ablesungsmethode war objektiv. Alle Undichtheiten der Anordnung wurden eingangs ausgeschlossen, und die Messungen wurden erst dann begonnen, wenn bei der Isolierung des Systems keine Verschiebungen beobachtet wurden.

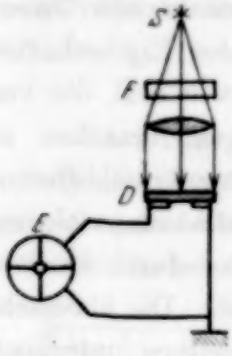


Fig. 10.

*I. Die Versuche mit anliegenden Elektroden.* Der Apparat (siehe Fig. 11), in dem diese Serie der Versuche ausgeführt wurde, hatte folgenden Bau. Ein Glasschliff wurde in einen Ebonitstöpsel $C$ eingekittet. An dem oberen beweglichen Teile des Schliffes, der mit einer Glasplatte $B$ bedeckt war, wurde ein geschwärzter, metallischer Teil in Form eines geschlossenen Zylinders, der längs der Mantelfläche aufgeschnitten war, befestigt. Zwei Quarzröhrchen $b_1$ und $b_2$, die in demselben Ebonitstöpsel befestigt waren, wurden in eine Paraffinplatte $P$ eingeschmolzen. Der obere Teil der Quarz-

röhrchen $b_1$ und $b_2$ wurde zur Erde abgeleitet. Die durch die Röhrchen hindurchgehenden Leitungen $a_1$ und $a_2$ wurden an zwei kleine Schraubstöcke $K_1$ und $K_2$, die ebenfalls im Paraffin saßen, angelötet. Mittels der letzteren konnte die zu untersuchende Probe festgeklemmt werden. Ihr Bau erhellt aus Fig. 12. In Anbetracht der großen Sprödigkeit der Proben wurde zwischen die Elektroden und den unbeweglichen Teil der Schraubstöcke eine Bleifolie $O$ gelegt. Damit die Berührung zwischen der Probe und den Schraubstöcken nur an den Elektroden $n_1$ und $n_2$ stattfände, wurden zwecks Isolation unter die oberen Schrauben zwei Glimmerplättchen $C_1$ und $C_2$ gelegt. Die Schraubstöcke mit der Probe wurden an derselben Paraffinplatte $P$,

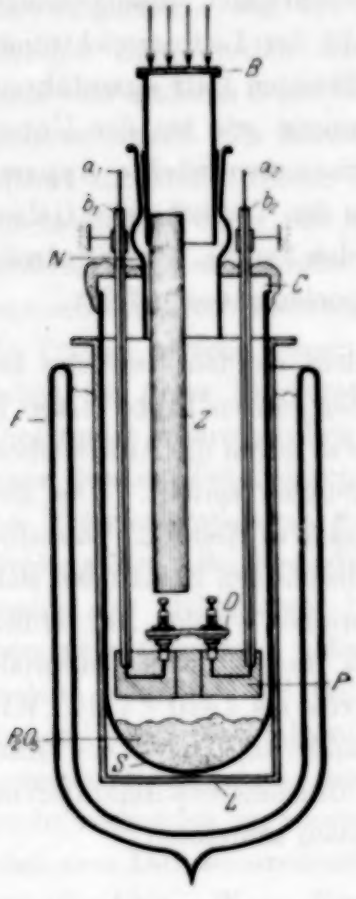



Fig. 11.

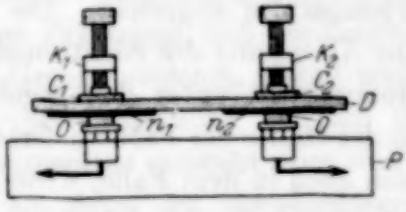



Fig. 12.

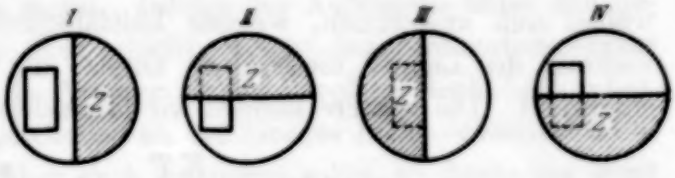



Fig. 13.

von der oben die Rede war, befestigt. Die letztere hatte eine runde Form. Die ganze Probe befand sich in der einen Hälfte des Kreises, was die Möglichkeit bot, durch Drehen des oberen Teiles des Schliffes (siehe Fig. 13), die folgenden Anordnungen zu treffen: 1. die ganze Probe zu belichten (Lage I), 2. eine Hälfte derselben zu belichten (Lage II), 3. die ganze Probe abzuschirmen (Lage III) und 4. die zweite Hälfte der Probe zu belichten (Lage IV).

Weil beide Elektrodenzuleitungen der Probe durch Quarzröhrchen gingen, konnte man irgendeine von ihnen mit dem Elektrometer verbinden. Der Ebonitstöpsel $C$ befand sich zugleich mit der Paraffinplatte $P$ und mit

der an ihr befestigten Probe in einem Glasrohr $S$, welches an einem Ende abgeschmolzen und durch Phosphoranhydrid getrocknet wurde. Das Glasrohr $S$ befand sich seinerseits in einem Metallmantel $L$, der zur Erde abgeleitet war. Das geschah zu dem Zwecke, um wie im vorhergehenden Falle Induktionsladungen zu vermeiden, welche durch Reibung der flüssigen Luft am Glase entstehen könnten. Es war von Wichtigkeit, diese Versuche nicht nur bei Zimmertemperatur, wo die Anzahl der Leitungselektronen groß ist, sondern auch bei der Temperatur der flüssigen Luft auszuführen. Im letzteren Falle hatten wir ähnliche Bedingungen wie bei der Untersuchung des inneren Photoeffektes. Der so zusammengestellte Apparat wurde in ein Dewargefäß $F$ eingesetzt, welches bei den Versuchen im Gebiet tiefer Temperaturen mit flüssiger Luft gefüllt werden konnte. Zur Kontrolle der Temperatur wurde in den Apparat ein Thermoelement eingeführt.

*a) Versuche bei Zimmertemperatur.* Vor allem wurden Versuche bei Zimmertemperatur angestellt. Die Belichtung der ganzen Probe (Lage I) rief keine Ablenkung des Elektrometers hervor, was gegen die Anwesenheit einer Sperrschicht unter den gegebenen Bedingungen spricht. Die Belichtung der Hälfte der Probe lieferte auch ein negatives Resultat. Dasselbe ergab sich auch in dem Falle, wenn die halbdurchsichtigen Elektroden sich oben befanden und nicht unten, wie vorher beschrieben wurde. Auf Grund dieses Ergebnisses können wir behaupten, daß die Diffusionspotentialdifferenz, wenn sie auch existiert, kleiner sein dürfte als $4 \cdot 10^{-5}$ Volt. Wir wollen nun ausrechnen, welcher Leitfähigkeitsänderung unter der Einwirkung des Lichtes diese obere Grenze der Diffusionspotentialdifferenz entspricht. Die letztere können wir folgendermaßen schreiben:

$$\varphi = \frac{KT}{e} \lg\left(1 + \frac{n}{N}\right),$$

wo $N$ die Konzentration des Elektronengases im Kupferoxydul und $n$ die Anzahl der durch das Licht befreiten Elektronen bedeuten. Wenn wir in der obigen Formel $\varphi = 4 \cdot 10^{-5}$ Volt, $T = 300^{0}\,K$ einsetzen, erhalten wir leicht das Verhältnis $n/N$. Es zeigt sich, daß $n/N = 0{,}0025$ ist. Daraus folgt, daß eine Leitfähigkeitsänderung des belichteten Teiles der Probe unter dem Einflusse der Belichtung bei den gegebenen Bedingungen bis auf 0,3% noch wahrgenommen werden konnte. Das negative Resultat unseres Versuches spricht dafür, daß diese Änderung noch kleiner sein dürfte. Man könnte selbstverständlich auch annehmen, daß die oben angegebene Formel für den gegebenen Fall nicht anwendbar ist. Wir können aber jedenfalls unabhängig von jeder Annahme behaupten, daß,

wenn auch in Kupferoxydul eine durch die Konzentrationsdifferenz des Elektronengases bedingte Diffusionspotentialdifferenz existiert, diese kleiner als $4 \cdot 10^{-5}$ Volt ist.

*b) Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft.* Die Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft stießen unerwartet auf beträchtliche Schwierigkeiten. Bei der Abkühlung der Probe auf die Temperatur der flüssigen Luft wurden kleine Ablenkungen des Elektrometers nach der einen oder anderen Seite beobachtet, je nachdem, welche Hälfte der Probe belichtet wurde. Es ist möglich, daß dabei eine schwach wirkende Sperrschicht entstand. Dieser Effekt ist leicht von dem zu beobachtenden zu unterscheiden, da er ein entgegengesetztes Vorzeichen hat. Bei der Belichtung der ganzen Probe wurde ein differentieller Sperrschichtphotoeffekt beobachtet. Nach Meinung der Autoren ist der Umstand interessant, daß die Proben, welche keinen Sperrschichtphotoeffekt bei Zimmertemperatur gaben, bei tiefer Temperatur allem Anschein nach einen solchen lieferten. Dies findet wahrscheinlich dadurch seine Erklärung, daß die Leitfähigkeit einer dünnen Zwischenschicht auf der Grenze zwischen Metall und $Cu_2O$ bei Zimmertemperatur von derselben Größenordnung ist, wie die der Probe selbst. Bei Erniedrigung der Temperatur entsteht aber eine Asymmetrie der elektrischen Leitfähigkeit als Folge der verschiedenen Temperaturkoeffizienten. Mit diesem Umstande sollten diejenigen rechnen, welche mit $Cu_2O$ bei tiefen Temperaturen experimentieren. Zusammenfassend kann man folgendes sagen. Infolge des Auftretens unter den gegebenen Bedingungen einer Sperrschicht, welche bei Zimmertemperatur nicht vorhanden ist, können die Autoren nicht mit vollem Recht behaupten, daß eine Diffusionspotentialdifferenz an der Grenze Licht—Schatten vollständig fehlt. Wenn diese aber auch existieren sollte, so dürfte ihr Wert jedenfalls sehr klein sein.

*II. Versuche mit Elektroden in der Form Faradayscher Zylinder.* Es ist bekannt, daß der Dembereffekt auch im Falle nicht anliegender Elektroden beim Kupferoxydul beobachtet wird. In diesem Falle beobachtet man bei entsprechender Verstärkung und Anwendung intermittierender Belichtung einen ganz beträchtlichen Effekt. Dadurch erschien es notwendig, die oben beschriebenen Versuche im Falle nicht anliegender Elektroden zu wiederholen. Außerdem könnte uns dies die Möglichkeit geben, das Auftreten des Sperrschichtphotoeffektes bei starker Abkühlung der Proben auszuschließen. Vor allem wollen wir diejenigen Änderungen am Apparat beschreiben, welche wir zu diesem Zwecke vorgenommen haben. Die Probe, isoliert durch ein Glimmertischchen (in Fig. 14 punktiert gezeichnet),

wurde in ein metallisches Kästchen, welches zur Hälfte aufgeschnitten und oben offen war, eingebracht, wodurch sie belichtet werden konnte. Wenn sich in diesem Falle die beiden Hälften der Probe entgegengesetzt aufladen würden, so entstünden auf den Elektroden gebundene Ladungen, die aufgedeckt werden könnten. Solche Elektroden wirkten wie Faradaysche Zylinder. Dies System wurde in den bereits oben beschriebenen Apparat eingesetzt. Das Verhältnis der Probenkapazität zur Kapazität des Meßkreises betrug nach einer angenäherten Berechnung 0,02. Das bedeutet, daß bei einer Empfindlichkeit der Anordnung von $4 \cdot 10^{-5}$ Volt eine Diffusionspotentialdifferenz von $2 \cdot 10^{-3}$ Volt bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen werden konnte. Dies sollte nach der oben angeführten Formel einer ungefähr 30%igen Änderung der Leitfähigkeit unter dem Einfluß der Belichtung bei der Temperatur der flüssigen Luft entsprechen. Nichtsdestoweniger zeitigten die Versuche ein negatives Resultat. Weil die Wirkung der Sperrschicht bei diesen Versuchen gänzlich ausgeschlossen war, verdienen sie eine größere Beachtung. Aus ihnen folgt nämlich, daß, wenn eine Leitfähigkeitsänderung auch unter der Einwirkung der Belichtung existieren sollte, sie kleiner als 30% sein muß. Man sieht also, daß die Resultate sämtlicher Versuchsreihen untereinander in gutem Einklang sind.

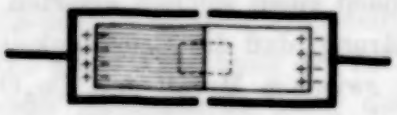


Fig. 14.

*III. Einige andere Versuche mit denselben Proben.* Außer den oben beschriebenen Messungen haben die Verfasser mit Kupferoxydulproben ähnlicher Art und mit derselben Anordnung (Comptonelektrometer als Meßinstrument) eine Reihe anderer Versuche angestellt. In diesen wurden diejenigen Bedingungen geschaffen, unter welchen Dember, Bergmann und andere an polykristallinischem Kupferoxydul den Kristallphotoeffekt beobachtet haben. So wurde z. B. das $Cu_2O$-Plättchen an beiden entgegengesetzten Seiten mit je einer halbdurchsichtigen Goldschicht bedeckt, von denen eine mit dem Elektrometer verbunden, die andere zur Erde abgeleitet wurde. Die Belichtung dieses Systems durch die Goldelektrode hindurch ergab bei Zimmertemperatur, ungeachtet der sehr großen Empfindlichkeit des Systems, ein negatives Resultat. Dasselbe ergab sich auch im Falle eines $Cu_2O$-Plättchens mit dünnen Zwischenlagen aus Glimmer zwischen dem Plättchen und den Elektroden. Der Dembereffekt wurde an diesen Proben nicht beobachtet, was ebenfalls mit dem ganzen vorangehenden Material im Einklang steht.

## 6. Die Versuche mit Kupferoxydulproben von größerem Widerstand.

Aus dem Vorangehenden ist klar, daß es weder gelungen ist, an den untersuchten Proben mit einem spezifischen Widerstand von $\varrho \approx 10^4$ Ohm · cm den inneren Photoeffekt, noch die mit ihm verknüpften Erscheinungen zu finden. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies durch die äußerst geringe absolute Größe des Photostromes bedingt. Bei einem Werte des Dunkelstromes von $6 \cdot 10^{-11}$ Amp. ($E \approx 100$ Volt/cm) bei der Temperatur der flüssigen Luft kann man als obere Grenze des Photostromes einen Wert von der Größenordnung $10^{-11}$ Amp. annehmen. Daraus folgt, daß die thermische Wirkung des Lichtes den Photoeffekt überdecken und die Möglichkeit, ihn zu finden, vereiteln kann. In solchem Zusammenhang entstand der Gedanke, die Erscheinung an Kupferoxydulproben mit einem größeren spezifischen Widerstand, d. h. geringem Sauerstoffgehalt, nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke wurden die Proben folgendermaßen hergestellt. Die oben untersuchten $Cu_2O$-Plättchen wurden in einen Vakuumquarzofen eingebracht, wo sie mehrere Stunden lang bei der Temperatur von 800° C durchgewärmt wurden[1]). Sodann wurden sie herausgenommen und die auf ihnen im Prozeß der Erwärmung entstandene Kupferschicht wurde mit Salpetersäure abgeätzt; nachher wurden die Proben einer sorgfältigen Schleifbehandlung unterworfen. Das Auftragen der metallischen Elektroden geschah nach dem bereits beschriebenen Verfahren. Die Dicke der Plättchen war 0,5 mm. Der spezifische Widerstand betrug, wie die Messungen zeigten, $10^7$ Ohm · cm. Mit diesen Proben wurde wiederum die Untersuchung des inneren Photoeffektes nach derselben Methode unternommen, wie sie bei den Messungen an besserleitenden Proben angewendet wurde. Der Dunkelstrom bei $V = 4$ Volt war gleich $1{,}8 \cdot 10^{-12}$ Amp. Die Stromstärke wurde nach der Methode der Aufladung des Elektrometers gemessen. Man sieht, daß sie beträchtlich kleiner ist als in den vorangehenden Versuchen. Die Belichtung der Probe mit demselben Lichte, dessen wir uns in den Versuchen mit gut leitenden Proben bedienten, führte zu einer starken Vergrößerung der Leitfähigkeit. So betrug z. B. bei einer angelegten Spannung von 4 Volt die Stromstärke bei Belichtung $7{,}6 \cdot 10^{-10}$ Amp. Sie genau zu messen, gelang nur nach der Methode der konstanten Ablenkung mittels eines Widerstandes von $R = 2{,}5 \cdot 10^9$ Ohm. Man sieht, daß dabei eine 600fache Ver-

[1]) Die Verfasser halten es für ihre Pflicht, Herrn I. K. Kikoin, in dessen Laboratorium die thermische Bearbeitung der Kupferoxydulplättchen ausgeführt wurde, ihren Dank auszusprechen.

größerung des Stromes eintritt. Bei einer solchen Empfindlichkeit der Anordnung war der Dunkelstrom bereits so klein, daß es nicht mehr möglich war, ihn wahrzunehmen. Es ist vollständig klar, daß eine derartige Vergrößerung der Leitfähigkeit der thermischen Wirkung des Lichtes nicht mehr zugeschrieben und nur durch den inneren Photoeffekt erklärt werden kann. Der Prozeß der Stromänderung mit der Zeit unter der Einwirkung des Lichtes hat in diesem Falle einen ganz anderen Charakter, was ebenfalls zugunsten eines photoelektrischen Ursprungs der Erscheinung spricht. In Fig. 15 ist diese bei 70 Volt/cm erhaltene Kurve dargestellt. Der Prozeß ist praktisch trägheitslos. Die Messung wurde 10 Sekunden nach dem Beginn der Belichtung ausgeführt, und der Strom änderte sich nicht mehr.

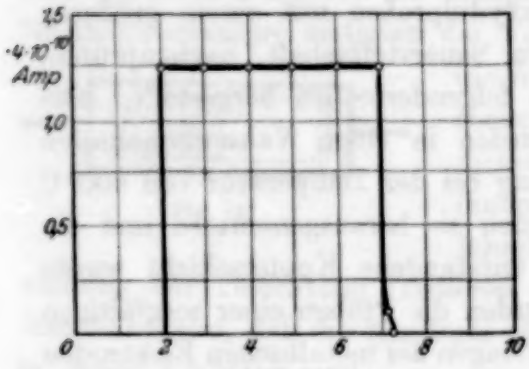



Fig. 15.

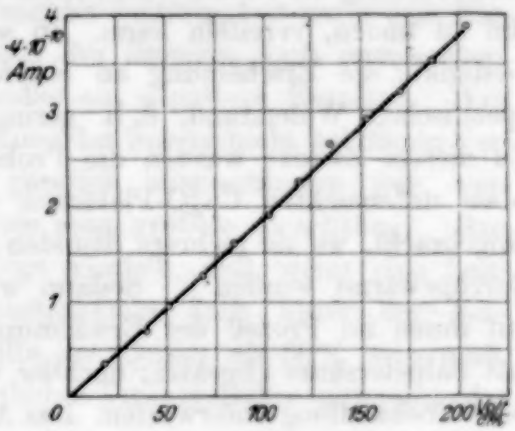



Fig. 16.

In 20 Sekunden nach dem Abbrechen der Belichtung fällt der Strom bis auf Null ab. In diesem Falle beobachten wir eine für den inneren Photoeffekt typische Kurve. Hier halten es die Verfasser für ihre Pflicht, die Aufmerksamkeit auf den Umstand zu lenken, daß viele Forscher an einer Reihe anderer Halbleiter bei Belichtung eine Vergrößerung des Stromes beobachteten, die sie dem Photoeffekt zuschrieben, die aber Kurven von demjenigen Typus lieferten, welcher oben auf den thermischen Effekt zurückgeführt wurde. Es wird angebracht sein nachzuprüfen, inwiefern bei allen diesen Versuchen die Erwärmung der Probe in Betracht gezogen wurde. Jedenfalls zeigt die in Fig. 15 mitgeteilte Kurve, welches Aussehen sie für rein photoelektrische Erscheinungen haben sollte. In Fig. 16 ist die Abhängigkeit des Photostromes von der Feldstärke $E$ dargestellt. Wie aus einer Betrachtung dieser Figur ersichtlich ist, liegen alle Punkte ganz gut auf einer geraden Linie. Daraus folgt, daß der Photostrom bis zur Feldstärke $E = 200$ Volt/cm dem Ohmschen Gesetz folgt. Die hier be-

schriebenen Versuche zeigen klar, daß der innere Photoeffekt in $Cu_2O$ existiert, daß er aber für ein polykristallinisches Aggregat eine ganz unbedeutende Größe hat.

## 7. Schlußfolgerungen und Beurteilung der Meßresultate.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen, daß die von uns beobachtete Leitfähigkeitsänderung des Kupferoxyduls unter der Einwirkung der Belichtung im wesentlichen durch die thermische Wirkung des Lichtes bedingt war. Auf dieser Grundlage können wir freilich nicht behaupten, daß der innere Photoeffekt in den gegebenen Kupferoxydulproben vollständig fehlte, sondern wir können bloß seine obere Grenze abschätzen. Die Grenze liegt unserer Meinung nach bei 10 bis 20% des Dunkelstromes bei der Temperatur der flüssigen Luft, d. h. unter unseren Bedingungen bei 3 bis $6 \cdot 10^{-11}$ Amp. Dies Resultat steht im Widerspruch mit den Versuchen von Pfund, Schönwald u. a., aus deren Ergebnissen man auf beträchtlich größere Werte des Photostromes schließen konnte. Andererseits widerspricht es nicht den Versuchen von Waibel und Schottky. Es ist wahr, daß alle Versuche bisher bei Zimmertemperatur angestellt wurden. Man könnte eine starke Temperaturabhängigkeit des inneren Photoeffektes annehmen, was gleichbedeutend wäre damit, daß die Lebensdauer eines Photoelektrons im Kupferoxydul stark von der Temperatur abhängt. Für eine derartige Annahme ist jedoch wenig Grund vorhanden. Es ist von Interesse zu bemerken, daß, wenn wir auch den ganzen von uns beobachteten Effekt der photoelektrischen Wirkung zuschrieben und die Unabhängigkeit derselben von der Temperatur annähmen, wir die Versuchsergebnisse Schönwalds nicht verstehen könnten. Der Unterschied seiner Versuche gegenüber den unsrigen bestand in einer intermittierenden Belichtung und im Verstärkerkreis, welche möglicherweise die Versuchsergebnisse komplizieren. Ebensowenig verständlich sind solche Erscheinungen, wie der Kristallphotoeffekt, der besonders eingehend von Dember und Bergmann studiert wurde. Aus der oben angegebenen oberen Grenze des möglichen inneren Photoeffektes im Kupferoxydul kann man die obere Grenze der möglichen Quantenausbeute berechnen. Wir wollen die am wenigsten vorteilhaften Bedingungen annehmen. Man kann annehmen, daß bei unseren Plättchen 0,01 der auf die Probe auffallenden Lichtquanten absorbiert werden und eine photoelektrische Wirkung hervorrufen. Als untere Grenze der Lebensdauer eines freien Photoelektrons erscheint die Zeit des Durchlaufens einer freien Weglänge. Die Anzahl der in unserer Probe in der

Zeiteinheit entstehenden Photoelektronen kann aus der Stromstärke nach der Formel von Gudden:

$$J = ne\frac{\bar{x}}{d} \tag{1}$$

berechnet werden, wo $n$ die oben angeführte Anzahl der Photoelektronen, $e$ die Elementarladung, $d$ die Dicke der Probe und $\bar{x}$ die volle Verschiebung eines Photoelektrons in der Richtung des elektrischen Feldes in der ganzen Zeit seiner freien Existenz, in dem gegebenen Falle also in der Zeit einer freien Weglänge ($\lambda \approx 3 \cdot 10^{-6}$ cm) bedeuten. Die Größe $\bar{x}$ kann man nach der folgenden Formel berechnen:

$$\bar{x} = \frac{eE\lambda^2}{6KT}, \tag{2}$$

wo $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh., $E = 100$ Volt/cm, $\lambda = 3 \cdot 10^{-6}$ cm, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ Erg/Grad, $T = 90^0\,K$ sind. Auf diesem Wege können wir für $\bar{x}$ den Wert $2 \cdot 10^{-8}$ cm erhalten. Setzen wir diesen Wert in (1) ein und nehmen $J = 5 \cdot 10^{-11}$ Amp. an, so können wir die Anzahl der Photoelektronen $n$ berechnen. So erhalten wir: $n = 5 \cdot 10^{14}$ Elektr./Sek. Kennt man die Lichtemission der Lampe, so ist es auch leicht, die mittlere Zahl der Lichtquanten zu berechnen, die in der Zeiteinheit auf unsere Probe auffallen und darin absorbiert werden. Wir wollen sie mit $z$ bezeichnen. Dann kann die Quantenausbeute offensichtlich so ausgedrückt werden:

$$\eta = \frac{n}{z}.$$

Die Berechnung zeigt, daß $z$ gleich $10^{18}$ Quanten/Sek. ist, woraus sich für die mögliche obere Größe der Quantenausbeute ergibt:

$$\eta < 5 \cdot 10^{-4}.$$

Als schwache Stelle dieser Rechnung erscheint unzweifelhaft die Unterschätzung von $\bar{x}$. Eine leichte Überlegung zeigt aber, daß eine Vergrößerung dieses Wertes nur eine Verringerung der Zahl $n$ und somit auch $\eta$ zur Folge haben kann. Diese angenäherte Schätzung der Quantenausbeute zeigt klar, wie klein der innere Photoeffekt in unseren Kupferoxydulproben sein konnte gegenüber den typischen Fällen des Photoeffektes im Diamanten, in der Zinkblende u. a.

Wenn wir die Größe des Photostromes im Falle eines schlecht leitenden $Cu_2O$ mit derjenigen vergleichen, welche durch die oben angeführte Berechnung erhalten wurde, so zeigt sich, daß sie im ersten Falle einige Male größer war als die obere mögliche Grenze. Es ist

schwer zu sagen, wodurch dies hervorgerufen sein könnte. Wenn man jedoch die Resultate Schönwalds u. a. berücksichtigt, so kann man eine Aussage über die mögliche Rolle der Zusammensetzung und der Struktur des Kupferoxyduls selbst machen. Es ist möglich, daß die Vergrößerung der Menge des zusätzlichen Sauerstoffs die Dauer der freien Existenz des Elektrons in der Probe verkleinert. Das kann damit im Zusammenhang stehen, daß das Elektron in diesem Falle im Gitter rascher stecken bleibt. Außerdem ist auch ein Einfluß des polykristallinischen Grades möglich. Jedenfalls scheint es uns nicht unmöglich zu sein, daß die Dimensionen der einzelnen Kriställchen auf die Bedingungen der Verschiebungen der Elektronen im Körper Einfluß haben können. Alle diese Fragen beabsichtigen die Verfasser in der nächsten Zukunft zu beantworten.

## Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die elektrische Leitfähigkeit des polykristallinischen Kupferoxyduls sowohl im Dunkeln als auch bei Belichtung bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Außerdem wurden einige andere Erscheinungen, die mit dem inneren Photoeffekt in $Cu_2O$ zusammenhängen, studiert. Die dabei erhaltenen Resultate kann man kurz folgendermaßen formulieren.

1. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von $Cu_2O$ mit einem spezifischen Widerstand von $10^4$ Ohm · cm drückt sich im Gebiet tiefer Temperaturen durch die bekannte Formel: $\sigma = A e^{-\frac{B}{T}}$ aus, wo $B = 0{,}24$ Volt.

2. Bei Belichtung dieser Proben bei der Temperatur $T = 90^0\,K$ wird eine Vergrößerung ihrer Leitfähigkeit auf ein Mehrfaches beobachtet. Der stationäre Zustand wird erst nach einiger Zeit (ungefähr 10 Minuten) erreicht. Außerdem wird nach Abbrechen der Belichtung ein langsames Zurückkehren der Probe in den normalen Dunkelzustand beobachtet (Nachwirkung).

3. Die Autoren sprechen die Vermutung aus, daß dieser Effekt, der durch die Einwirkung des Lichtes hervorgerufen wird, thermischen Ursprungs ist.

4. Zur Überprüfung dieser Vermutung wird eine Reihe besonderer Versuche angestellt, welche ihre Richtigkeit bestätigen. Der mögliche Photostrom kann unter diesen Bedingungen bloß etwa 10 bis 20% des Dunkelstromes bei der Temperatur $T = 90^0\,K$, d. h. einem ganz kleinen Wert darstellen.

5. Auf Grund dieser Resultate wird eine angenäherte Berechnung der oberen Grenze der möglichen Quantenausbeute durchgeführt. Sie ergibt sich zu: $\eta \lesssim 5 \cdot 10^{-4}$ Elektr./Quant. Das beweist auch die kleine Wahrscheinlichkeit des inneren Photoeffektes im Kupferoxydul.

6. Zwecks Aufklärung derselben Frage wird mit denselben Proben eine Reihe zweiter Versuche angestellt, wie: a) Diffusion der Elektronen an der Grenze Licht—Schatten. Die Versuche werden bei Zimmertemperatur, sowie bei der Temperatur der flüssigen Luft mit einer Anordnung hoher Empfindlichkeit angestellt. b) Es werden verschiedene Varianten dieses Versuchs nach den Methoden, die von Dember u. a. seinerzeit verwendet wurden, ausgeführt. In allen diesen Versuchen wurde ein negatives Resultat erhalten, was mit dem Vorhergehenden im Einklang steht.

7. Zwecks Aussonderung des reinen Photostromes werden Versuche mit schlecht leitendem $Cu_2O$ ($\varrho \lesssim 10^7$ Ohm · cm), welches speziell in einem Vakuumofen hergestellt wurde, angeordnet.

8. Dabei wird eine 600fache Vergrößerung der Leitfähigkeit beobachtet, was nur durch den inneren Photoeffekt erklärt werden kann.

9. Alle in dieser Arbeit erhaltenen Resultate werden einer Beurteilung unterzogen.

Zum Schluß drücken die Verfasser ihren innigen Dank Herrn Prof. Dr. A. F. Joffé aus, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde.

*Leningrad*, Physikalisch-Technisches Institut, Dezember 1932.

# Über die Größe flüssiger Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit.

Von **L. D. Mahajan** in Patiala (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Dezember 1932.)

Meine früheren Arbeiten über flüssige Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit[1]) fortsetzend habe ich jetzt die verschiedenen Bedingungen untersucht, durch die die Größe der Tropfen vermehrt wird, und habe gefunden, daß der Durchmesser der Ausflußöffnung der Bürette, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und das Zusammenlaufen kleinerer Tropfen zu größeren ihre Größe beeinflussen. Die Einflüsse aller dieser Faktoren sollen im folgenden im einzelnen besprochen werden.

## *I. Durchmesser der Ausflußöffnung.*

Zur Untersuchung des Einflusses des Durchmessers der Büretten-ausflußöffnung auf die Größe der primären und sekundären Tropfen wurde der folgende Apparat benutzt:

*Versuchsanordnung.* An einer Bürette wurde mit einem Gummischlauch $c$ eine Ausflußspitze $J$ befestigt (Fig. 1). Die Flüssigkeit wurde in die durch ein eisernes Stativ $s$ senkrecht gehaltene Bürette $a$ und in die Glasschale $b$ gegossen. Dann wurden dadurch, daß die Spitze in eine Höhe gebracht wurde, die zur Bildung primärer Tropfen geeignet ist[2]), an der Oberfläche der Flüssigkeit in der Schale $b$ die flüssigen Tropfen hergestellt. Diese begannen auf der Flüssigkeitsoberfläche umherzuschwimmen. Der Durchmesser des schwimmenden Tropfens wurde mit einem Ablesemikroskop $T$, das auf den Tropfen an einer bestimmten Stelle eingestellt war, gemessen. Die übrigen Tropfen wurden dann dadurch nach dem Objektiv des Mikro-

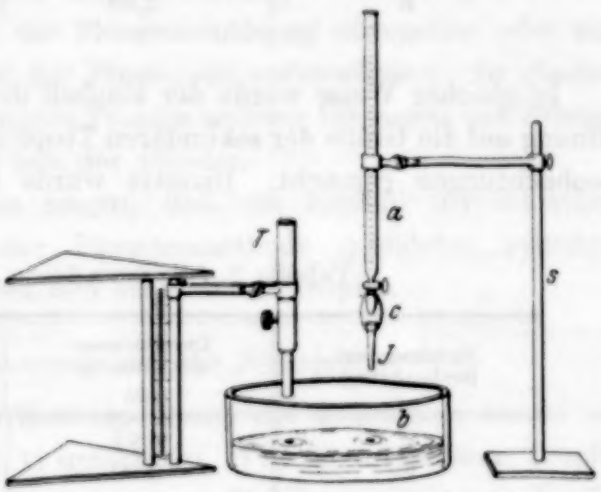



Fig. 1.

[1]) J. B. Seth, C. Anand u. L. D. Mahajan, Phil. Mag. **7**, 247—253, 1929; L. D. Mahajan, ebenda **10**, 383—386, 1930; Nature **126**, 761, 1930; **127**, 70, 1931; ZS. f. Phys. **79**, 389, 1932.

[2]) L. D. Mahajan, Phil. Mag. **7**, 249, 1929.

skops hingetrieben, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit einer Stricknadel leicht in Bewegung gesetzt wurde. Sobald die Tropfen durch das Gesichtsfeld kamen, wurde ihr Durchmesser mit einer Okularskale gemessen.

*Beobachtungen.* Für jede Ausflußöffnung wurden etwa 100 Beobachtungen an Tropfendurchmessern angestellt und der Mittelwert berechnet. Das wurde für Ausflußöffnungen verschiedenen Durchmessers wiederholt. Es wurde dazu die 15%ige Boyssche Seifenlösung[1]) benutzt. Es ergaben sich die folgenden Werte:

Tabelle 1. Primäre Tropfen.

| Nummer der Beobachtung | Durchmesser der Öffnung mm | Mittlerer Durchmesser der primären Tropfen mm |
|---|---|---|
| 1 | 0,24 | 2,84 |
| 2 | 0,90 | 3,30 |
| 3 | 1,12 | 3,46 |
| 4 | 1,44 | 3,66 |
| 5 | 2,02 | 4,02 |
| 6 | 2,52 | 4,32 |
| 7 | 2,78 | 4,55 |
| 8 | 2,98 | 5,00 |

In gleicher Weise wurde der Einfluß des Durchmessers der Büretten-öffnung auf die Größe der sekundären Tropfen untersucht und die folgenden Beobachtungen gemacht. Benutzt wurde eine 20%ige Phenyllösung[2]).

Tabelle 2. Sekundäre Tropfen.

| Nummer der Beobachtung | Durchmesser der Öffnung mm | Mittlerer Durchmesser der sekundären Tropfen mm |
|---|---|---|
| 1 | 0,24 | 1,5 |
| 2 | 0,90 | 1,5 |
| 3 | 1,44 | 1,5 |
| 4 | 2,02 | 1,5 |
| 5 | 2,52 | 1,5 |
| 6 | 2,78 | 1,5 |
| 7 | 2,98 | 1,6 |

[1]) Boyssche Seifenlösung enthält 2,5 Gew.-% ölsaures Natrium und 25% Glycerin in Wasser.

[2]) „Phenyle solution" ist eine in Indien im Handel erhältliche Flüssigkeit, die neben 90% Carbolsäure 5% kaustische Soda, 2% Kiefernöl und 3% Wasser usw. enthält.

*Diskussion der Ergebnisse.* Die Beobachtungen in Tabelle 1 zeigen deutlich, daß mit zunehmendem Durchmesser der Ausflußöffnung auch der Durchmesser der primären Tropfen zunimmt. Im Anfang ergibt sich eine einfache Proportionalität; weiterhin ist der Verlauf etwas flacher, was bedeutet, daß bei einer kleinen Vergrößerung des Öffnungsdurchmessers der Tropfendurchmesser beträchtlich wächst. Das liegt an der Schwerkraft, die den Tropfen durch sein eigenes Gewicht abflacht.

Die Beobachtungen der Tabelle 2 zeigen, daß die Größe der sekundären Tropfen für eine gegebene Lösung fast konstant bleibt, auch wenn der Durchmesser der Bürettenöffnung verändert wird. Der Tropfendurchmesser ist also vom Durchmesser der Bürettenöffnung unabhängig. Das rührt daher, daß die sekundären Tropfen durch Verspritzen der Flüssigkeit gebildet werden.

Ferner zeigte sich, daß die primären Tropfen dieselbe Masse haben, wie während ihres Falles aus der Bürette. Das ließ sich leicht dadurch beweisen, daß man eine 15%ige Boyssche Seifenlösung aus einer Höhe von etwa 2,3 cm aus der Bürette auf eine Oberfläche der gleichen Flüssigkeit, der aber etwas Fluorescein zugesetzt war, tropfen ließ; der auf der Oberfläche schwimmende Tropfen war dann vollständig weißmilchig, ohne eine Spur dieser Weißfärbung an die Fluoresceinlösung abzugeben oder eine Spur der Fluoresceinfarbe von der Flüssigkeit aufzunehmen. In gleicher Weise bleibt die Masse der primären Tropfen anderer Lösungen und Flüssigkeiten dieselbe wie beim Fall aus der Bürette.

Alle diese Beobachtungen zeigen, daß ein Einfluß der Bürettenöffnung nur für die nach der Bürettenmethode gebildeten primären Tropfen besteht, aber nicht bei den sekundären Tropfen.

### *II. Oberflächenspannung der Flüssigkeit.*

1. Der Einfluß der Oberflächenspannung der Flüssigkeit wurde mit Hilfe desselben Apparats (Fig. 1) untersucht. Für die sekundären Tropfen wurden die folgenden Untersuchungen angestellt. Es wurde immer dieselbe Ausflußöffnung der Bürette verwendet und Lösungen verschiedener Oberflächenspannung untersucht. Für jeden dieser Werte wurden etwa 100 Beobachtungen für den Durchmesser der Tropfen gemacht und deren Mittelwerte für verschiedene Lösungen berechnet. Sie sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Zahlen der Tabelle 3 zeigen deutlich, daß die Größe der sekundären Tropfen mit zunehmender Oberflächenspannung der Substanz wächst und von der Herstellungsart unabhängig ist.

Tabelle 3. Sekundäre Tropfen.

| Nummer der Beobachtung | Benutzte Methode | Flüssigkeit | Oberflächenspannung dyn/cm | Angenäherter mittlerer Durchmesser des sekundären Tropfens mm |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Vibrierende Schale | Äther | 16,5 | 0,5 |
| 2 | | mit Methylalkohol denaturierter Spiritus | 23,0 | 0,6 |
| 3 | | Terpentin | 27,3 | 1,0 |
| 4 | Bürette | 2,5 %ige Natriumoleat-Lösung | 32,96 | 1,2 |
| 5 | | 20 %ige Phenyllösung | 48,19 | 1,6 |
| 6 | | 10 %ige Phenyllösung | 49,0 | 1,8 |
| 7 | | Wasser | 73,0 | 2,5 |

2. Daraufhin wurde der Einfluß der Oberflächenspannung auf die Größe der primären Tropfen untersucht. Dazu wurden Seifenlösungen konstanter Viskosität, aber verschiedener Oberflächenspannung benutzt. Diese wurde dadurch verändert, daß der Lösung verschiedene Mengen ölsauren Natriums hinzugefügt wurden, was die Viskosität nicht beeinflußt. Die primären Tropfen wurden nach der Bürettenmethode bei Zimmertemperatur von 25° C gebildet, wobei immer dieselbe Ausflußöffnung an der Bürette benutzt wurde. Der Tropfendurchmesser wurde in der in Fig. 1 skizzierten Art gemessen, wobei sich die folgenden Werte (Tabelle 4) ergaben:

Tabelle 4. Primäre Tropfen.

| Nummer der Beobachtung | Prozentsatz Natriumoleat in der Lösung % | Oberflächenspannung der Lösung dyn/cm | Angenäherter mittlerer Durchmesser des primären Tropfens mm |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,5 | 35,8 | 4,0 |
| 2 | 1,0 | 34,1 | 3,4 |
| 3 | 1,5 | 33,69 | 3,2 |
| 4 | 1,75 | 33,44 | 3,1 |
| 5 | 2,0 | 33,35 | 3,1 |
| 6 | 2,5 | 33,32 | 3,0 |
| 7 | 3,0 | 33,26 | 3,0 |

Die Zahlen der Tabelle 4 zeigen deutlich, daß die Größe der primären Tropfen mit abnehmender Oberflächenspannung der Flüssigkeit ebenfalls abnimmt.

### *III. Viskosität und Dichte.*

Um den Einfluß der inneren Reibung und der Dichte der Flüssigkeit auf die Größe der auf ihr schwimmenden Tropfen der gleichen Substanz zu untersuchen, wurde eine Seifenlösung mit 2,5 g ölsaurem Natrium benutzt. Ihre Viskosität wurde durch den Zusatz wechselnder Mengen Glycerin verändert, wobei die Oberflächenspannung fast dieselbe blieb. Die folgenden Untersuchungen wurden an den primären Tropfen nach der in Fig. 1 skizzierten Methode ausgeführt, wobei immer dieselbe Ausflußöffnung an der Bürette benutzt wurde:

Tabelle 5. Primäre Tropfen.

| Nummer der Beobachtung | Prozentsatz Glycerin in der Lösung % | Oberflächenspannung der Flüssigkeit dyn/cm | Viskosität der Flüssigkeit CGS | Dichte der Flüssigkeit CGS | Angenäherter Durchmesser der primären Tropfen mm |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 32,96 | 0,013 | 1,001 | 3,0 |
| 2 | 9 | 32,96 | 0,018 | 1,025 | 3,0 |
| 3 | 13 | 32,96 | 0,019 | 1,036 | 3,0 |
| 4 | 19 | 32,96 | 0,023 | 1,047 | 3,0 |
| 5 | 25 | 32,96 | 0,029 | 1,067 | 3,0 |
| 6 | 35 | 32,96 | 0,045 | 1,088 | 3,0 |
| 7 | 42 | 32,96 | 0,066 | 1,112 | 3,0 |
| 8 | 50 | 32,96 | 0,104 | 1,159 | 3,0 |
| 9 | 64 | 32,96 | 0,223 | 1,169 | Bildung schwierig |
| 10 | 70 | 32,96 | 0,768 | 1,190 | Bildung unmöglich |

Die Tabelle zeigt, daß die Tropfengröße für einen bestimmten Büretten-auslaß dieselbe bleibt, solange die Oberflächenspannung der Mutterflüssigkeit konstant ist, wenn auch Viskosität und Dichte der Lösung variieren.

Für diese Untersuchungen wurde die innere Reibung einiger Lösungen mit einem Viskosimeter gemessen und die der übrigen durch Extrapolation und Interpolation berechnet. Die Oberflächenspannung wurde nach den verschiedenen Methoden gemessen, nämlich der Wägemethode, der Methode der Oberflächenspannungswaage und der Methode der Oberflächenwellen.

### *IV. Zusammenfließen.*

Der Umfang der schwimmenden Tropfen wächst sehr stark durch Zusammenfließen. Die winzigen Tropfen ziehen sich durch die Kohäsionskraft an und bilden größere Tropfen. Diese größeren Tropfen haben sehr kurze Lebensdauer. Diese Erscheinung des Zusammenfließens ist sehr auffällig bei den aus Seifenlösung hergestellten Tropfen. Die folgende Tabelle

bringt den Durchmesser der größten zusammengelaufenen Tropfen für einige Lösungen und reine Flüssigkeiten.

Tabelle 6.

| Nummer der Beobachtung | Flüssigkeit | Angenäherter Durchmesser der zusammengeflossenen Tropfen cm |
|---|---|---|
| 1 | 15 %ige Boyssche Seifenlösung | 1,24 |
| 2 | Olivenöl bei 50° C | 1,0 |
| 3 | 30 %ige Phenyllösung | 0,8 |
| 4 | Anilin | 0,6 |

*Schlußfolgerungen.*

Aus diesen Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Größe primärer Tropfen auf der Oberfläche derselben Flüssigkeit, die nach der Bürettenmethode hergestellt sind, hängt von dem Durchmesser der Bürettenöffnung ab. Mit steigendem Öffnungsdurchmesser werden auch die Tropfen größer.

2. Die Größe der sekundären Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit ist von der Bürettenöffnung unabhängig.

3. Die Größe der primären sowohl wie der sekundären Tropfen auf der Oberfläche derselben Flüssigkeit hängt von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab. Mit zunehmender Oberflächenspannung nimmt die Größe der Tropfen zu.

4. Die Größe der primären und sekundären Tropfen ist von der Viskosität und der Dichte der Flüssigkeit unabhängig.

5. Die Tropfen lassen sich durch Zusammenfließen kleinerer Tropfen vergrößern.

Weitere Einzelheiten über die Erscheinung werden bald veröffentlicht werden.

*Patiala (Indien)*, Physics Laboratory, Mohindra College, 30. Oktober 1932.

# Über die Gültigkeit des Virialsatzes in der Thomas-Fermischen Theorie.

Von **Hans Jensen** in Hamburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1933.)

*Einleitung und Zusammenfassung.*

V. Fock[1]) hat, anknüpfend an die Extremaleigenschaft der Energie eines Fermischen Elektronengases im Felde fester Kerne, die Fermiverteilung durch gleichmäßige Dehnung aller Elektronenkoordinaten um den Faktor $\lambda$ variiert und, aus der für die zugehörige Energie $E(\lambda)$ gültigen Beziehung $E'(\lambda) = 0$ für $\lambda = 1$, eine Relation zwischen der kinetischen und potentiellen Energie des Fermigases gewonnen, die er als „Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie" bezeichnet[2]). Dies Ergebnis kann jedoch nicht aufrechterhalten werden (§ 1), weil das singuläre Verhalten des Fermigases in der Nähe der Kerne[3]) die Fockschе Variation der Dichte unzulässig macht [§ 2][4]). Eine in der vorliegenden Mitteilung vorgenommene Modifikation des Fockschen Verfahrens vermeidet diese Schwierigkeit (§ 3) und führt zu der in Gleichung (9) angegebenen Fassung des Virialsatzes, die in den § 4 und 5 hergeleitet wird.

*§ 1. Der Virialsatz in der unzulässigen Fockschen Fassung.* Es wird ein Fermisches Elektronengas betrachtet, das sich im Felde mehrerer *fester* Kerne befindet. Die Kerne haben die Ladungen $e_1 e_2 \ldots e_k \ldots$ und die Koordinaten $\mathfrak{r}_k$. Die Dichte des Elektronengases sei $\varrho(\mathfrak{r})$, das Potential, das diese Elektronen erzeugen, sei $\varphi(\mathfrak{r})$; schließlich sei mit $\psi(\mathfrak{r}) = \sum_k e_k |\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|^{-1}$ das von den Kernen erzeugte Potential bezeichnet.

Die potentielle Energie $U$ und die kinetische Energie $T$ des Fermigases sind bekanntlich[5]):

$$U = -\int (\psi + \tfrac{1}{2}\varphi)\,\varrho \cdot \mathrm{d}\tau, \quad T = \varkappa \cdot \int \varrho^{5/3} \cdot \mathrm{d}\tau. \tag{1}$$

[1]) V. Fock, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 497, 1932.

[2]) Vgl. unten Gleichung (2).

[3]) Dort wird die Elektronendichte wie $r^{-3/2}$ unendlich; vgl. unten Gleichung (4e).

[4]) Bei der Verschiebung der bei den Kernen sehr dichten Elektronenwolke gegen die Kerne variiert in $E(\lambda)$ die Coulombsche Wechselwirkungsenergie zwischen Kernen und Elektronenwolke so stark mit $\lambda$, daß die Ableitung von $E$ nach $\lambda$ bei $\lambda = 1$ unendlich wird.

[5]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **55**, 243, 1928; V. Fock, l. c. § 4, Gleichung (1); W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932.

$\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x \cdot \mathrm{d}y \cdot \mathrm{d}z$ ist das Volumenelement, $\varkappa$ ist eine universelle Konstante. Integriert wird über den ganzen Raum[1]). Mit diesen Bezeichnungen lautet die Focksche Relation [l. c. § 4, Gleichung (9) und (7)]:

$$2\,T + U = -\operatorname{limes}_{\lambda=1} \sum_k e_k \frac{d}{\mathrm{d}\lambda}\, \varphi(\lambda \mathfrak{r}_k) = -\sum_k e_k\,(\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} \varphi(\mathfrak{r}_k)). \quad (2)$$

Aus der Summe wollen wir das $k$-te Glied herausgreifen. Das Potential $\varphi(\mathfrak{r})$ setzt sich in der Nähe des $k$-ten Kerns zusammen aus dem kugelsymmetrischen Potential $v_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)$, das im freien Atom herrscht, und einem Zusatzpotential $\Phi_k(\mathfrak{r})$, das von der Störung durch die übrigen Atome herrührt, $\varphi = v_k^0 + \Phi_k$. Für $v_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)$ besteht die Reihenentwicklung[2])

$$v_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|) = a + b\sqrt{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|}, \quad b \neq 0. \quad (2\,\mathrm{a})$$

$\Phi_k(\mathfrak{r})$ ist mit seinen Ableitungen bei $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k$ stetig. Der $k$-te Summand in (2) liefert deshalb:

$$\operatorname{limes} e_k \cdot \frac{d}{\mathrm{d}\lambda}\left\{\left(a + b\sqrt{|(\lambda - 1)\,\mathfrak{r}_k|}\right) + \Phi_k(\lambda \mathfrak{r})\right\}^{3}) = \operatorname{limes} e_k \frac{b}{2} \frac{\sqrt{|\mathfrak{r}_k|}}{\sqrt{(\lambda - 1)}} + (\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} \Phi_k(\mathfrak{r}_k)). \quad (2\,\mathrm{b})$$

Der Grenzübergang $\lambda \to 1$ läßt sich wegen des Nenners nicht ausführen, so daß die rechte Seite von (2) sinnlos wird.

*§ 2. Ursache des Versagens der Gleichung (2).* Die Focksche Herleitung der Relation (2) geht von der Tatsache aus, daß die Fermische Elektronenverteilung die Energie $E = U + T$ [Gleichung (1)] zum Minimum macht. Unter der Annahme, daß $\varrho_0(\mathfrak{r})$ diese extremale Dichteverteilung ist, konstruiert Fock eine Schar von Vergleichsfunktionen $\varrho_\lambda(\mathfrak{r}) = \lambda^3 \cdot \varrho_0(\lambda \mathfrak{r})$, die für $\lambda = 1$ in die Extremale $\varrho_0(\mathfrak{r})$ übergehen[4]). Die Energie wird dadurch eine Funktion von $\lambda$ und aus

$$\operatorname{limes}_{\lambda \to 1} \frac{\mathrm{d}E(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} = 0 \quad (3)$$

ergibt sich die Gleichung (2).

[1]) Wegen der Korrektion der Fermistatistik am Atomrand vgl. W. Lenz, l. c. § 2 und 3.

[2]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932, Gleichung (30a). Bei Sommerfeld ist die Reihenentwicklung für die Funktion const $|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k| \cdot (r_k - 1)$ angegeben.

[3]) $|\lambda \mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_k| = |(\lambda - 1)\,\mathfrak{r}_k| = |\lambda - 1|\,|\mathfrak{r}_k|$.

[4]) Die Focksche Variation der Dichte bedeutet anschaulich, daß, bei festgehaltenen Kernen, der Abstand jedes Elektrons vom Punkte $\mathfrak{r} = 0$ (und damit auch der Abstand der Elektronen voneinander) mit dem Faktor $\lambda^{-1}$ multipliziert wird. Dabei kommen die Elektronen, die sich bei $\lambda \mathfrak{r}$ in einem Volumenelement $\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$ befanden, in das den Punkt $\mathfrak{r}$ umgebende Volumenelement von der Größe $\lambda^{-1}\,\mathrm{d}x \cdot \lambda^{-1}\,\mathrm{d}y \cdot \lambda^{-1}\,\mathrm{d}z$, die Dichte multipliziert sich deshalb mit dem Faktor $\lambda^3$.

Die Berechnung von $E(\lambda)$ sei der Anschaulichkeit halber in zwei Schritte zerlegt.

I. Die Ladungsverteilung wird unverändert gelassen, die Kerne werden von $\mathfrak{r}_k$ nach $\lambda \mathfrak{r}_k$ verschoben.

II. Alle Lineardimensionen (auch die neuen Ortskoordinaten der Kerne) werden mit dem Faktor $\lambda^{-1}$ multipliziert. Dabei kommen die Kerne auf ihren alten Ort zurück; aus der Elektronendichte $\varrho_0(\mathfrak{r})$ erhält man die neue Dichte $\lambda^3 \varrho_0(\lambda \mathfrak{r})$ [1]).

Beim ersten Schritt ändert sich nur die Wechselwirkungsenergie zwischen den Kernen und der Elektronenwolke. Man erhält

$$\overline{E}(\lambda) = \overline{U}(\lambda) + \overline{T}(\lambda), \quad \overline{U}(\lambda) = U_0 + \Delta U, \quad \overline{T}(\lambda) = T_0. \tag{4a}$$

Beim zweiten Schritt, der Veränderung der Lineardimensionen um den Faktor $\lambda^{-1}$, multipliziert sich der Coulombsche Anteil $\overline{U}(\lambda)$, der in den Lagekoordinaten der Kerne und Elektronen homogen vom Grade $-1$ ist, mit dem Faktor $\lambda$; die kinetische Energie, die als Integral über die $^5/_3$-te Potenz der Dichte dargestellt wird, erhält den Faktor $\lambda^2$ [2]). Man erhält also nach Ausführung beider Schritte:

$$\operatorname*{limes}_{\lambda \to 1} \frac{\mathrm{d}E(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} = U_0 + 2\,T_0 + \operatorname*{limes}_{\lambda \to 1} \frac{\mathrm{d}(\Delta U)}{\mathrm{d}\lambda}. \tag{4b}$$

Hierin ist, da $\Delta U$ bei $\lambda = 1$ verschwindet, das letzte Glied

$$\operatorname*{limes}_{\lambda \to 1} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}(\Delta U) = \operatorname*{limes}_{\lambda \to 1} \frac{\Delta U}{\lambda - 1}. \tag{4c}$$

Zur Berechnung von $\Delta U$ bestimmen wir den Anteil $\Delta U_k$, der von der Verschiebung des $k$-ten Kerns herrührt; der $k$-te Kern wird von $\mathfrak{r}_k$ auf $\lambda \mathfrak{r}_k$, also um die Strecke $|(\lambda - 1)\,\mathfrak{r}_k|$ verschoben; hierbei tritt er aus der Elektronenwolke, die ihn kugelsymmetrisch umgibt, heraus, außerdem bewegt er sich im Zusatzfeld $\Phi_k(\mathfrak{r})$ [vgl. den Text zwischen (2) und (2a)]. Dieser letzte Teil liefert den Beitrag

$$\begin{aligned} &e_k \cdot (\lambda - 1) \cdot \left(\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} \Phi_k(\mathfrak{r}_k)\right) \\ &= e_k (\lambda - 1) \cdot \left(\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} \left[\varphi(\mathfrak{r}) - v_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)\right]_{\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k}\right). \end{aligned} \tag{4d}$$

Das Heraustreten aus der kugelsymmetrischen Elektronenwolke liefert einen Energiebeitrag von der Größenordnung

$e_k \cdot |(\lambda - 1)\,\mathfrak{r}_k|^{-1} \cdot$ (gesamte Ladung in der Kugel vom Radius $|\lambda - 1|\,|\mathfrak{r}_k|$).

---

[1]) Vgl. die Fußnote 4 der vorigen Seite.

[2]) $\int \lambda^5 \varrho^{5/3}(\lambda \mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau = \lambda^2 \int \varrho^{5/3}(\lambda \mathfrak{r}) \cdot \mathrm{d}(\lambda x)\,\mathrm{d}(\lambda y)\,\mathrm{d}(\lambda z) = \lambda^2 \int \varrho^{5/3}(\mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau.$

Nun verhält sich die Elektronendichte unmittelbar am Kern wie

$$\text{const} \cdot |\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|^{-3/2}\,^{1}). \tag{4e}$$

Die gesamte Ladung in der Kugel vom Radius $|\lambda - 1|\,|\mathfrak{r}_k|$ ist demnach

$$\text{const} \cdot \int_{r=0}^{r=|(\lambda-1)\,\mathfrak{r}_k|} r^{-3/2} \cdot 4\pi r^2\,dr \;=\; \text{konst} \cdot |(\lambda - 1)\,\mathfrak{r}_k|^{+3/2}. \tag{4f}$$

Der Beitrag des $k$-ten Kerns zur Energieänderung ist also, aus (4d) und (4f),

$$\Delta U_k = \text{konst} \cdot e_k \sqrt{|\lambda - 1|\,|\mathfrak{r}_k|} + e_k \cdot (\lambda - 1) \cdot (\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad}[\varphi - v_k^0]_{\mathfrak{r}=\mathfrak{r}_k}). \tag{4g}$$

Bei der Differentiation nach $\lambda$ kommt die Wurzel in den Nenner, so daß (4c) in der Grenze $\lambda \to 1$ unendlich wird, d. h. der Grenzwert (4b) existiert nicht. Aus (3) kann deshalb die Gleichung (2) nicht hergeleitet werden. In der Sprache der Variationsrechnung ausgedrückt besagt dies, daß die Fockschen Vergleichsfunktionen für genügend kleine $\lambda$ der Extremalen zwar beliebig benachbart sind; das Entsprechende gilt aber nicht für ihre räumlichen Ableitungen. Aus diesem Grunde sind sie für die Bildung der Variation nicht zulässig.

*§ 3. Zur Herleitung des Virialtheorems.* Um den großen Beitrag zur Energieänderung (4g) bei der Variation der Dichte zu vermeiden, müssen wir bei der Wahl der „Schar von Vergleichsfunktionen" dafür Sorge tragen, daß die relative Lagenänderung vom Kern und der ihn kugelsymmetrisch umgebenden Elektronenwolke nicht auftritt. Dies ist bereits durch eine geringe Abänderung des Fockschen Verfahrens möglich:

Wie im § 2 nehmen wir der Anschaulichkeit halber auch jetzt die Variation der Dichte in zwei Schritten vor.

I. Die Kerne werden vom Ort $\mathfrak{r}_k$ nach $\lambda \mathfrak{r}_k$ verschoben; gleichzeitig soll aber jeder Kern den ihn kugelsymmetrisch umgebenden Anteil der Ladungswolke teilweise mitführen, in dem Sinne, daß die Elektronen unmittelbar am Kern um die ganze Strecke $|\lambda - 1|\,|\mathfrak{r}_k|$ mit dem Kern verschoben werden, die übrigen um eine Strecke, welche um so geringer ist, je weiter die Elektronen vom Kern entfernt sind. Wir bilden also eine Ladungsverteilung $\varrho(\mathfrak{r})$, die für große $|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|$ mit $\varrho_0(\mathfrak{r})$ übereinstimmt, dagegen in der Nähe der Kerne in einer in § 4 noch zu präzisierenden Weise von $\varrho_0(\mathfrak{r})$ abweicht.

Der Radius $|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k| = d$, bis zu dem $\varrho(\mathfrak{r})$ noch wesentlich von $\varrho_0(\mathfrak{r})$ verschieden ist, soll größer als die Verschiebung der Kerne sein:

$$d > |\lambda - 1|\,|\mathfrak{r}_k|\;^{2}). \tag{5}$$

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928, Gleichung (15).

[2]) Die Betrachtungen gelten also nur für ein System mit endlich vielen Kernen, d. h. für ein Molekül oder einen endlichen (allerdings beliebig großen) Kristall.

Mit diesem $\bar{\varrho}(\mathfrak{r})$ erhalten wir aus (1) die Energie

$$\overline{E}(\lambda) = U_0 + \Delta U + T_0 + \Delta T. \tag{6}$$

Hierbei haben wir durch das Mitführen der nächsten Umgebungen der Kerne erreicht, daß der große Beitrag in (4g) zur Energieänderung $\Delta U_k$ wegfällt, der in den Fockschen Formeln das Unendlichwerden bedingt[1]). $\Delta U$ und $\Delta T$ hängen natürlich von dem Parameter $d$ ab, den wir zunächst festhalten wollen.

II. Der zweite Schritt ist genau wie im § 2 die Veränderung *aller* Lineardimensionen um den Faktor $\lambda^{-1}$. Die Kerne kommen dabei wieder auf ihren alten Platz zurück; aus $\bar{\varrho}(\mathfrak{r})$ erhalten wir wie oben die variierte Ladungsverteilung

$$\varrho_\lambda(\mathfrak{r}) = \lambda^3 \bar{\varrho}(\lambda \mathfrak{r})$$

und die Energie wird [vgl. Gleichung (4a) und die Fußnote bei dieser Gleichung]:

$$E(\lambda) = \lambda \overline{U} + \lambda^2 \overline{T} = \lambda U_0 + \lambda^2 T_0 + \lambda \Delta U + \lambda^2 \Delta T \tag{7}$$

und daraus folgt nach (3) und (4c)

$$\lim_{\lambda \to 1} \frac{\mathrm{d}E(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} = U_0 + 2T_0 + \lim_{\lambda \to 1} \frac{\Delta U + \Delta T}{\lambda - 1} = 0. \tag{8}$$

Dieser Grenzübergang läßt sich nunmehr ausführen, da die Singularitäten von (4g) vermieden sind. Der Limes in (8) hängt dabei von dem Parameter $d$ ab. Nachträglich, d. h. *nach* dem Grenzübergang $\lambda \to 1$, können wir nun $d$ gegen Null rücken lassen, ohne die Bedingung (5) zu verletzen. Auf diese Weise wird sich aus (8) „der quantenstatistische Virialsatz" [vgl. unten, Gleichung (21)] ergeben:

$$U_0 + 2T_0 = -\sum_k e_k (\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} [\varphi - v_k^0]_{\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k}). \tag{9}$$

Der Unterschied gegen die Focksche Fassung (2) besteht darin, daß bei jedem Kern vom Potential $\varphi(\mathfrak{r})$ des Fermigases das Potential $v_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)$ abgezogen wird, welches von der diesen Kern kugelsymmetrisch umgebenden Elektronenwolke erzeugt wird.

*§ 4. Beweis des Virialsatzes.* Die Elektronendichte des Fermigases setzt sich zusammen aus

$$\varrho_0(\mathfrak{r}) = \sum_k n_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|) + N(\mathfrak{r}). \tag{10}$$

[1]) Die Durchrechnung im § 4 zeigt, daß dies wesentlich an die Bedingung (5) geknüpft ist. Das ist physikalisch verständlich, da (5) nur besagt, daß die Kerne nirgends aus den sie umgebenden Ladungswolken heraustreten dürfen.

$n_k^0(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k|)$ ist die Dichte der kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen in den freien Atomen, $N(\mathfrak{r})$ ist die durch die Wechselwirkung hervorgerufene Ladungsverschiebung. Entsprechend gilt für das Potential $\varphi_0(\mathfrak{r})$

$$\varphi_0(\mathfrak{r}) = \sum_k v_k^0(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k|) + V(\mathfrak{r}), \tag{11}$$

worin $v_k^0$ bzw. $V$ durch $n_k^0$ bzw. $N$ erzeugt sind.

Wir beginnen mit der Konstruktion der variierten Dichte. In die Punkte $\mathfrak{r}_k$ legen wir rechtwinklige Koordinatensysteme $(\xi_k, \eta_k, \zeta_k)$ mit der $\zeta_k$-Achse in Richtung von $\mathfrak{r}_k$ und bestimmen durch[1]):

$$\left.\begin{aligned}\xi &= x\sin\beta\cos\alpha\\ \eta &= x\sin\beta\sin\alpha,\\ \zeta &= x\cos\beta + \sigma(x)\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

mit

$$\sigma(x) = (\lambda-1)\,|\mathfrak{r}_k|\,e^{-x/d}, \quad |\sigma(x)| < d \text{ [vgl. Gleichung (5)]}, \tag{12a}$$

ein vom Parameter $d$ abhängiges System von exzentrischen Kugeln mit den Radien $x$. Kugeln mit großen Radien ($x \gg d$), haben ihren Mittelpunkt in $\mathfrak{r}_k$, bei abnehmenden $x$ rückt der Mittelpunkt wegen (12a) nach $\lambda\mathfrak{r}_k$. Die Funktionaldeterminante ist

$$\frac{\partial(\xi\,\eta\,\zeta)}{\partial(x\,\beta\,\alpha)} = \left(1-\frac{\sigma(x)}{d}\cos\beta\right)x^2\sin\beta\ ^2). \tag{12b}$$

Mit diesen Koordinaten bilden wir die variierte Dichte:

$$\bar{\varrho}(\mathfrak{r}) = \sum_k \bar{n}_k(\mathfrak{r}) + N(\mathfrak{r}) \quad \text{mit} \quad \bar{n}_k(\mathfrak{r}) = \frac{n_k^0(x)}{1-\dfrac{\sigma(x)}{d}\cos\beta}. \tag{13}$$

Hierdurch haben wir die in § 3 erwähnte Mitführung der den Kern umgebenden Ladungswolke bewerkstelligt; die Ladung, die sich ursprünglich zwischen den um $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k$ konzentrischen Kugeln der Radien $x$ und $x'$ befand, ist jetzt zwischen zwei Kugeln mit den gleichen Radien enthalten, deren Mittelpunkte bei

$$\mathfrak{r}_k\left(1+\frac{\sigma(x)}{|\mathfrak{r}_k|}\right) \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{r}_k\left(1+\frac{\sigma(x')}{|\mathfrak{r}_k|}\right)$$

liegen. Das folgt aus ($d\tau$ = Volumenelement $d\xi\,d\eta\,d\zeta$):

$$\int_x^{x'} \bar{n}_k(\mathfrak{r})\,d\tau = \int_x^{x'} n_k^0(x)\cdot x^2\,dx\sin\beta\,d\beta\,d\alpha = \int_{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k|=x}^{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k|=x'} n_k^0(|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k|)\,d\tau.$$

[1]) Die Indizes $k$ sind bei den Koordinaten $\xi_k\,\eta_k\,\zeta_k$ der Übersichtlichkeit halber fortgelassen, da Verwechslungen im folgenden nicht auftreten können.

[2]) Die Determinante ändert nur dann nicht ihr Vorzeichen — die Transformation (12) ist also nur dann vernünftig —, wenn $\sigma < d$, was durch (5) gewährleistet ist.

Für kleine $x$ ist die Ladung also vollständig mit den Kernen verschoben. Das variierte Potential ist nach (13)

$$\bar{\varphi}(\mathfrak{r}) = \sum_k \bar{v}_k(\mathfrak{r}) + V(\mathfrak{r}), \tag{13a}$$

worin $v_k$ durch $\bar{n}_k$ erzeugt ist.

Wir kommen nun zur Berechnung der Energieänderungen $\Delta U$ und $\Delta T$. Wichtig ist zunächst, daß die Energie des verschobenen $k$-ten Kerns im Feld der variierten Ladungswolke $\bar{n}_k$ mit dem gleichen Index $k$, und ebenfalls die Energie dieser Ladungswolke auf sich, gleich den entsprechenden nicht variierten Größen sind.

$$\int \frac{e_k}{|\mathfrak{r} - \boldsymbol{\lambda}\mathfrak{r}_k|} \bar{n}_k(\mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau = e_k v_k(\boldsymbol{\lambda}\mathfrak{r}_k) = e_k v_k^0(0) = \int \frac{e_k}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|} n_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)\,\mathrm{d}\tau\ ^1) \tag{14a}$$

und entsprechend

$$\tfrac{1}{2} \cdot \int \bar{v}_k(\mathfrak{r})\,\bar{n}_k(\mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau = \tfrac{1}{2}\int v_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)\,n_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)\,\mathrm{d}\tau. \tag{14b}$$

Zum Beweis dieser Behauptungen berechnen wir zunächst $\bar{v}_k(\mathfrak{r}_P)$, das durch $\bar{n}_k(\mathfrak{r})$ am Punkte $P$ mit den Koordinaten $(\mathfrak{r}_P)$ bzw. $(x_P, \beta_P, \alpha_P)$ erzeugte Potential:

$$\bar{v}_k(\mathfrak{r}_P) = \int_{\text{Raum}} \frac{\bar{n}_k(\mathfrak{r})}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_P|}\,\mathrm{d}\tau = \int_{x=0}^{\infty}\int_{\beta=0}^{\pi}\int_{\alpha=0}^{2\pi} \frac{n_k^0(x)}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_P|}\,x^2\,\mathrm{d}x\sin\beta\,\mathrm{d}\beta\,\mathrm{d}\alpha. \tag{15}$$

Der Abstand zwischen dem Punkte $P$ und dem Mittelpunkt der Kugel vom Radius $x$ aus der Schar (12) sei mit $R_x$ bezeichnet (vgl. Fig. 1). (Speziell

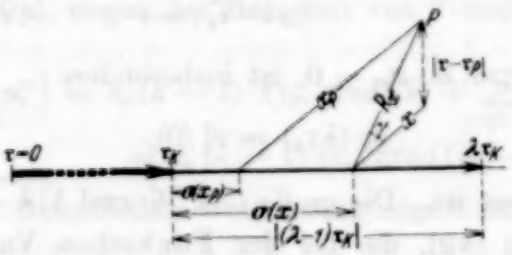


Fig. 1.

gilt also $R_{x_P} = x_P$). Der Winkel zwischen $x$ und $R_x$ heiße $\gamma$ ($x$ und $x_P$ brauchen nicht in einer Ebene zu liegen).

---

[1]) Die erste Umformung in (14a) folgt durch partielle Integration nach dem Greenschen Satz [vgl. H. Jensen, ZS. f. Phys. **77**, 722, 1932, Gleichung (14a)]. Das Integral links stellt die Energie der Wolke $\bar{n}_k$ im Feld des $k$-ten Kerns dar, die rechte Seite vom ersten Gleichheitszeichen die damit identische Energie dieses Kerns im Feld $\bar{v}_k$, das durch die Wolke $\bar{n}_k$ erzeugt wird. Das Entsprechende gilt für die letzte Umformung in (14a).

Mit diesen Bezeichnungen gilt

$$|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_P|^2 = R_x^2 + x^2 - 2\,x \cdot R_x \cos\gamma.$$

Den Nenner in (15) können wir nun nach Kugelfunktionen entwickeln:

$$\frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_P|} = \begin{cases} \dfrac{1}{R_x} \sum\limits_{\nu=0}^{\infty} \left(\dfrac{x}{R_x}\right)^{\nu} P_\nu(\cos\gamma) & \text{für } x < R_x \text{ d. h. } x < x_P, \\ \dfrac{1}{x} \sum\limits_{\nu=0}^{\infty} \left(\dfrac{R_x}{x}\right)^{\nu} P_\nu(\cos\gamma) & \text{für } x > R_x \text{ d. h. } x > x_P. \end{cases}$$

Integriert man in (15) zunächst über die Oberflächen $\sin\beta \cdot \mathrm{d}\beta \cdot \mathrm{d}\alpha$, so verschwinden alle Integrale über die Kugelfunktionen, mit Ausnahme des Integrals über $P_0(\cos\gamma) = 1$, welches den Wert $4\pi$ hat. Aus (15) folgt deshalb

$$\bar{v}_k(\mathfrak{r}_P) = 4\pi \int_{x=0}^{x_P} \frac{n_k^0(x)}{R_x} x^2\,\mathrm{d}x + 4\pi \int_{x=x_P}^{\infty} \frac{n_k^0(x)}{x} x^2\,\mathrm{d}x$$

$$= v_k^0(x_P) + 4\pi \int_{x=0}^{x_P} \left(\frac{1}{R_x} - \frac{1}{x_P}\right) n_k^0(x)\, x^2\,\mathrm{d}x. \quad (16)$$

Hierin ist $v_k^0(x_P)$ das Potential, das im ungestörten kugelsymmetrischen Atom im Abstand $x_P$ vom Mittelpunkt herrscht:

$$v_k^0(x_P) = v_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)_{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k| = x_P} = \frac{1}{x_P} \int_{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k| = 0}^{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k| = x_P} n_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)\,\mathrm{d}\tau + \int_{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k| = x_P}^{\infty} \frac{n_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|)}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|}\,\mathrm{d}\tau.$$

Am Orte $\mathfrak{r}_P = \lambda \mathfrak{r}_k$, d. h. $x_P = 0$, ist insbesondere

$$\bar{v}_k(\lambda\,\mathfrak{r}_k) = v_k^0(0), \quad (16a)$$

womit (14a) bewiesen ist. Die große (der Wurzel $\sqrt{|\lambda - 1|}$ proportionale) Energieänderung in (4g), die bei der Fockschen Variation der Dichte durch die relative Lageänderung von Kern und umgebender Ladungswolke hervorgerufen wurde, ist hier vermieden. Wesentlich für das Zustandekommen von (16a) ist die Bedingung (5) [vgl. Fußnote bei (12a)].

Zum Beweis von (14b) entwickeln wir das letzte Integral in (16) nach Potenzen von $\sigma(x)$. Aus Fig. 1 folgt:

$$\text{mit} \quad \begin{aligned} R_x^2 &= x_P^2 + \tau^2 - 2\,\tau\,x_P \cos\beta_P, \\ \tau &= \sigma(x) - \sigma(x_P) = (\lambda - 1)\,|\mathfrak{r}_k|\,(e^{-x/d} - e^{-x_P/d}) \end{aligned} \quad (16b)$$

Für $x \leqq x_P$ (nur solche Werte treten im vorliegenden Integral auf) ist $|\tau| < x_P$[1]; bei Entwicklung von $R_x^{-1}$ nach Kugelfunktionen folgt deshalb

$$\frac{1}{R_x} - \frac{1}{x_P} = \frac{1}{x_P} \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(\frac{\tau}{x_P}\right)^{\nu} P_\nu(\cos \beta_P). \tag{16c}$$

Setzt man (16c) in (16) ein, multipliziert mit $n_k(\mathfrak{r})$ und integriert über das Volumen bei Berücksichtigung von (12a) und (13), so verschwinden alle Integrale über die Kugelfunktion und es ergibt sich die Gleichung (14b).

Unter Berücksichtigung dieser beiden wichtigen Gleichungen (14) erhalten wir nun — mit den vereinfachenden Bezeichnungen:

$$\left.\begin{aligned} \bar{n}_k(\mathfrak{r}) - n_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|) = \delta n_k, \quad \bar{v}_k(\mathfrak{r}) - v_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|) = \delta v_k, \\ e_k\left\{|\mathfrak{r} - \lambda \mathfrak{r}_k|^{-1} - |\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|^{-1}\right\} = \delta \psi_k, \quad e_k \cdot |\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|^{-1} = \psi_k \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

aus (1) die Änderung der potentiellen Energie $\Delta U$ [bis auf in $(\lambda - 1)$ quadratische Glieder[2]]:

$$\Delta U = \sum_k \int_{\text{Raum}} d\tau (\delta \psi_k + \tfrac{1}{2} \delta v_k)\left[N + \sum_{i \neq k} n_i^0\right] + \int_{\text{Raum}} d\tau \left[\sum_k (\psi_k + \tfrac{1}{2} v_k^0) + \tfrac{1}{2} V\right] \sum_{i \neq k} \delta n_i. \tag{18}$$

Von der Fockschen Energieänderung $\Sigma \Delta U_k$ [vgl. (4g)] unterscheidet sich dieser Ausdruck im wesentlichen nur durch den Fortfall der Glieder mit $i = k$, die bei Fock das Unendlichwerden bedingen. (18) läßt sich nun durch Greensche Umformungen[3]) weitgehend vereinfachen. Wir erhalten wegen (17) und (10a):

$$\int d\tau \cdot \delta \psi_k \cdot \left[N + \sum_{i \neq k} n_i^0\right] = e_k \left(V + \sum_{i \neq k} v_i^0\right)_{[\mathfrak{r} = \lambda \mathfrak{r}_k]} - e_k \left(V + \sum_{i \neq k} v_i^0\right)_{[\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k]}$$

und daraus nach (10a), wegen der Stetigkeit von $V$ und $\sum_{i \neq k} v_i^0$ bei $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k$:

$$\begin{aligned} \int d\tau\, \delta \psi_k \left[N + \sum_{i \neq k} n_i^0\right] &= e_k (\lambda - 1) \cdot \left(\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad}\left[V + \sum_{i \neq k} v_i^0\right]\right)_{[\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k]} \\ &= e_k (\lambda - 1) \left(\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad}\left[\varphi_0 - v_k^0\right]\right)_{[\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k]}. \end{aligned} \tag{18a}$$

Bei entsprechender Greenscher Umformung ergibt sich[3])

$$\int \delta v_k \cdot n_i \cdot d\tau = \int v_i \delta n_k \, d\tau \quad \text{und} \quad \int N \delta v_k \, d\tau = \int V \delta n_k \, d\tau, \tag{18b}$$

was physikalisch evident ist, da jeweils die rechte und linke Seite der Gleichungen (18b) die Coulombsche Wechselwirkungsenergie der Ladungs-

[1]) Für $x_P > d$ ist $|\tau| \leqq |\lambda - 1|\,|\mathfrak{r}_k| < d < x_P$. Für $x_P \leqq d$ ist $|\tau| \sim |\lambda - 1|\,|\mathfrak{r}_k| \dfrac{x_P - x}{d} < x_P$. vgl. (12a).

[2]) Die in $\lambda - 1$ quadratischen und höheren Glieder verschwinden bei Differentiationen nach $\lambda$ und darauf folgendem Grenzübergang $\lambda \to 1$.

[3]) Vgl. (14a).

verteilungen $\delta n_k$ und $n_i$ bzw. $N$ und $\delta n_k$ darstellen. Aus (18) bis (18b) folgt nun

$$\Delta U = \sum_k e_k (\lambda - 1) (\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} [\varphi_0 - v_k^0])_{\mathfrak{r}_k} + \sum_i \int \delta n_i [V + \sum_{k \neq i} (\psi_k + v_k^0)] d\tau. \quad (19)$$

Hierin ist der Summand

$$\int \delta n_i \left[ V + \sum_{k \neq i} (v_k^0 + \psi_k) \right] d\tau \quad (19a)$$

von der Größenordnung der Energie eines Dipols mit dem Polabstand $|(\lambda - 1)\, \mathfrak{r}_i|$ und einer Polladung, die gleich der vom $i$-ten Kern mitgeführten Ladungswolke ist, im Felde $V + \sum_{k \neq i} (v_k^0 + \psi_k)$. Da diese mitgeführte Ladung mit $d$ gegen Null geht [vgl. (13) und (12)], ist das Moment dieses Dipols $(\lambda - 1) \cdot \mathfrak{r}_i \cdot f_i(d)$, worin $f_i(d)$ eine Funktion ist, die für $d = 0$ verschwindet. Das Integral (19a) hat danach den Wert

$$f_i(d) \cdot (\lambda - 1) (\mathfrak{r}_i \operatorname{grad} [V + \sum_{k \neq i} (\psi_k + v_k^0)])_{\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_i}. \quad (19b)$$

Dies soll im folgenden § 5 durch exakte Abschätzung des Integrals (19a) gezeigt werden.

Für die Änderung der potentiellen Energie folgt jetzt aus (19) [bis auf Glieder zweiter und höherer Ordnung in $(\lambda - 1)$]

$$\Delta U = (\lambda - 1) \sum_k e_k (\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} [\varphi_0 - v_k^0])_{[\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k]} + (\lambda - 1) \cdot F(d), \quad (20)$$

worin $F(d) = \sum_i f_i(d) (\mathfrak{r}_i, \operatorname{grad} [V + \sum_{k \neq i} (\psi_k + v_k^0)])_{\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_i}$, ebenso wie alle $f_i(d)$, bei $d = 0$ verschwindet.

Entsprechend wird sich in § 5 bei Abschätzung des Integrals, das die kinetische Energie darstellt, ergeben, daß auch in der Energieänderung $\Delta T$ das in $(\lambda - 1)$ lineare Glied mit $d$ gegen Null geht, d. h. [bis auf Glieder höherer Ordnung in $(\lambda - 1)$]:

$$\Delta T = (\lambda - 1)\, G(d), \quad \text{mit} \quad \lim_{d \to 0} G(d) = 0. \quad (20a)$$

Hiermit haben wir eine Abschätzung der Energieänderung $\Delta U + \Delta T$ gewonnen. Die weitere Rechnung ist bereits in § 3 durchgeführt. Setzen wir die Werte (20) und (20a) in (8) ein, so folgt

$$U_0 + 2\, T_0 + \sum_k e_k (\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} [\varphi_0 - v_k^0])_{\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k} + F(d) + G(d) = 0.$$

Wir können jetzt, wie am Schluß von § 3 angedeutet wurde, $d$ gegen Null rücken lassen, ohne die Bedingung (5) zu verletzen und erhalten damit den in (8a) bereits diskutierten Virialsatz:

$$\boxed{U_0 + 2\, T_0 = - \sum_k e_k (\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} [\varphi_0 - v_k^0])_{\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k}.} \quad (21)$$

## *Anhang.*

*§ 5. Abschätzung einiger Integrale.* Wir müssen noch den Beweis von (20) und (20a) liefern, d. h. die Integrale (19a) und die Änderung der kinetischen Energie

$$\varkappa \int_{\text{Raum}} [\bar{\varrho}\,(\mathfrak{r})^{5/3} - \varrho_0\,(\mathfrak{r})^{5/3}]\,\mathrm{d}\tau \tag{22}$$

auswerten bzw. abschätzen.

In (19a) hat wegen des Exponentialfaktors $e^{-x/d}$ die Dichteänderung $\delta n_i$ nur in der Nähe von $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_i$ wesentlich von Null verschiedene Werte. Für den Faktor von $\delta n_i$ führen wir die Abkürzung

$$V + \sum_{k \neq i} (\psi_k + v_k^0) = \Phi_i \tag{23}$$

ein, $\Phi_i$ ist bei $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_i$ mit seinen Ableitungen stetig. Führen wir noch für den Ortsvektor Polarkoordinaten $(r\,\vartheta\,\varphi)$ mit dem Pol bei $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_i$ und der ausgezeichneten Achse in Richtung von $\mathfrak{r}_i$ ein, und schreiben für $\Phi_i$ als Funktion dieser Koordinaten

$$\Phi_i = \Phi_i\,(r\,\vartheta\,\varphi),$$

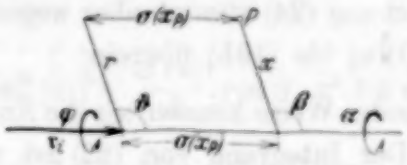



Fig. 2.

so können wir für $\Phi_i$ am Punkte $P$ unter Benutzung der Koordinaten (12) (vgl. Fig. 2) und bei Vernachlässigung von in $(\lambda - 1)$ quadratischen Gliedern schreiben:

$$[\Phi]_{\mathfrak{r}=\mathfrak{r}_P} = \Phi\,(x_P\,\beta_P\,\alpha_P) + \sigma\,(x)\,\frac{\partial\,\Phi\,(x_P\,\beta_P\,\alpha_P)}{\partial\,\zeta}$$

$$= \Phi\,(x_P\beta_P\alpha_P) + (\lambda - 1)\,e^{-x/d}\,\big(\mathfrak{r}_i,\,\mathrm{grad}\,\Phi\,(x_P\beta_P\alpha_P)\big). \tag{23a}$$

Wir erhalten dann bei Berücksichtigung von (13) und unter Fortlassung des Index $P$:

$$\int \bar{n}_i\,\Phi_i\,\mathrm{d}\tau = \int n_i^0\,(x)\,\Phi_i\,(x\,\beta\,\alpha)\cdot x^2\,\mathrm{d}\,x\sin\beta\,\mathrm{d}\beta\,\mathrm{d}\alpha$$

$$+ (\lambda - 1)\cdot\int \mathrm{e}^{-x/d}\cdot n_i^0\,(x)\cdot\big(\mathfrak{r}_i,\,\mathbf{grad}\,\Phi_i\,(x\,\beta\,\alpha)\big)\cdot x^2\,\mathrm{d}\,x\sin\beta\,\mathrm{d}\beta\,\mathrm{d}\alpha. \tag{23b}$$

Das erste Integral ist die Energie der nichtvariierten Ladung im Feld $\Phi_i$, so daß die Änderung der potentiellen Energie (19a) durch das zweite Integral dargestellt wird. Zunächst können wir die Integration über $\beta$ und $\alpha$ ausführen. Wir nennen das Integral

$$\int_{\beta,\,\alpha} \big(\mathfrak{r}_i,\,\mathbf{grad}\,\Phi_i\,(x\,\beta\,\alpha)\big)\,x^2\,\mathrm{d}\,x\sin\beta\,\mathrm{d}\beta\,\mathrm{d}\alpha = \sigma\mathfrak{F}(x) \tag{23c}$$

für das, wegen der Stetigkeit von $\Phi_i$ und seiner Ableitungen eine Reihenentwicklung

$$\omega(x) = a + bx + \cdots \tag{23d}$$

existiert. Weiter verhält sich $n_i^0(x)$ bei $x = 0$ wie[1])

$$n_i^0(x) = A\,x^{-3/2}[1 + Bx + \cdots]. \tag{23e}$$

$A$ und $B$ sind Konstanten. Wir erhalten jetzt für (19a):

$$\int \delta n_i \Phi_i \,\mathrm{d}\tau = (\lambda - 1)\int e^{-x/d} A\,a\,x^{-3/2}(1 + \text{const}\,x + \cdots)\,x^2\,\mathrm{d}x. \tag{23f}$$

Wegen des raschen Abfalls von $e^{-x/d}$[2]) brauchen wir nur über das Gebiet zu integrieren, in dem die Reihenentwicklung für $\omega(x)$ und $n_k^0(x)$ zulässig ist. So ergibt sich schließlich bei der Substitution $x/d = t$ für (19a) der Wert

$$\int \delta n_i \Phi_i \,\mathrm{d}\tau = (\lambda - 1)\left[d^{3/2}\int e^{-t}\cdot A\,a\cdot t^{1/2}\,\mathrm{d}t + d^{5/2}\int \text{const}\,e^{-t}t^{3/2}\,\mathrm{d}t + \cdots\right]. \tag{24}$$

Über $t$ können wir, ohne einen merklichen Fehler zu machen, von 0 bis $\infty$ integrieren[2]) Die Gleichung (24) stimmt aber wegen (23) bis (23b) gerade mit der Behauptung (19a) bis (19b) überein.

In ganz entsprechender Weise können wir die Änderung der kinetischen Energie abschätzen. Der Integrand von (22) ist wieder wegen des Exponentialgliedes $e^{-x/d}$ in $\bar{\varrho}(\mathfrak{r})$ nur für die nächsten Umgebungen der Punkte $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k$ von Null verschieden. Hier läßt sich aber die $^5/_3$. te Wurzel entwickeln. Wir schreiben zweckmäßig in diesen Gebieten:

$$\bar{\varrho}_0(\mathfrak{r}) = n_k^0(|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|) + R_k(\mathfrak{r}), \quad \bar{\varrho}(\mathfrak{r}) = \bar{n}_k(\mathfrak{r}) + R_k(\mathfrak{r}). \tag{25}$$

$R_k(\mathfrak{r})$ ist die von den übrigen Atomen herrührende Dichte. Im hier betrachteten Gebiet ist $R_k \ll n_k^0$ und $R_k \ll \bar{n}_k$; außerdem ist $R_k$ mit seinen Ableitungen bei $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k$ stetig.

Die Abhängigkeit von $R_k$ vom Ortsvektor schreiben wie wieder in Polarkoordinaten wie (23) und erhalten — in Analogie zu (23a) — für $R_k$ am Punkte $P$ (vgl. Fig. 2):

$$[R_k]_{\mathfrak{r}=\mathfrak{r}_P} = R_k(x_P\beta_P\alpha_P) + (\lambda - 1)\,e^{-x/d}\cdot(\mathfrak{r}_k, \operatorname{grad} R_k(x_P\beta_P\alpha_P)). \tag{25a}$$

---

[1]) Vgl. (4e) und die zugehörige Fußnote.

[2]) Da im Limes $d$ gegen Null gehen soll, können wir durch geeignete Wahl von $\lambda$ und $d$ unter Wahrung der Relation (5) den Abfall von $e^{-x/d}$ beliebig steil wählen.

Die zur variierten Dichte gehörige kinetische Energie läßt sich nun, unter konsequenter Fortlassung der in $(\lambda - 1)$ quadratischen Glieder, darstellen als

$$\int_{\text{Raum}} [\bar{\varrho}(\mathfrak{r})]^{5/3} \, \mathrm{d}\tau = \sum_k \int \left[ \frac{n_k^0(x)}{\left(1 - \frac{\sigma(x)}{d} \cos\beta\right)} + R_k \right]^{5/3} \left(1 - \frac{\sigma(x)}{d} \cos\beta\right) x^2 \, \mathrm{d}x \sin\beta \, d\beta \, d\alpha$$

$$= \sum_k \int \Big[ n_0^k(x) + R_k(x\beta\alpha) + R_k \cdot \frac{\sigma(x)}{d} \cos\beta$$

$$+ e^{-x/d} (\lambda - 1) (\mathfrak{r}_k \operatorname{grad} R_k) \Big]^{5/3} \left(1 - \frac{\sigma(x)}{d} \cos\beta\right)^{-2/3} x^2 \, \mathrm{d}x \sin\beta \, d\beta \, d\alpha, \quad (26)$$

worin jeweils über die Umgebungen der Punkte $\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_k$ zu integrieren ist. Bei Reihenentwicklung, unter Berücksichtigung, daß $R_k \ll n_k^0$ ist, erhalten wir hierfür den Wert:

$$\sum_k \int [n_k^0(x) + R_k(x\beta\alpha)]^{5/3} x^2 \, \mathrm{d}x \sin\beta \, d\beta \, d\alpha + \sum_k (I_k + II_k + III_k) \quad (26\,\mathrm{a})$$

mit der Bedeutung:

$$I_k = \frac{2}{3} \int [n_k^0(x)]^{5/3} \cdot \frac{\sigma(x)}{d} \cdot \cos\beta \cdot x^2 \, \mathrm{d}x \sin\beta \, d\beta \, d\alpha. \quad (26\,\mathrm{b})$$

$II_k$ ist eine Summe von Integralen vom Typus

$$II_k : \sim (\lambda - 1) \int [n_k^0(x)^{2/3}] R_k(x\beta\alpha) \frac{\sigma(x)}{d} \cdot \cos\beta \cdot x^2 \, \mathrm{d}x \sin\beta \, d\beta \, d\alpha, \quad (26\,\mathrm{c})$$

die dadurch charakterisiert sind, daß sie $n_k^0(x)$ in der $^2/_3$-ten Potenz, außerdem $R_k$ oder seine Ableitungen enthalten; $d$ kommt im Nenner höchstens in der ersten Potenz vor; schließlich enthalten sie alle den Faktor $e^{-x/d}$ [der in $\sigma(x)$ vorkommt].

Die durch $III_k$ zusammengefaßten Integrale enthalten $n_k^0(x)$ in noch niedrigerer (negativer) Potenz.

Das ausgeschriebene Integral in (26) stellt die zur nichtvariierten Dichte gehörige kinetische Energie dar. Die Energieänderung (22) wird also durch die Summe

$$\Delta T = \sum_k (I_k + II_k + III_k) \quad (27)$$

dargestellt. $I_k$ verschwindet bei der Integration über die Oberflächen $\sin\beta \cdot \mathrm{d}\beta \cdot \mathrm{d}\alpha$ wegen des Faktros $\cos\beta$ im Integranden. In den Integralen $II_k$ können wir, genau wie in (23c), zunächst über $\beta$ und $\alpha$ integrieren, und er-

halten entsprechend zu (23d) für den von $x$ abhängigen Teil der Integranden von $III_k$ (26c) die Reihenentwicklungen

$$(\lambda - 1) \cdot n_k^{2/3}(x) \cdot \frac{e^{-x/d}}{d} |\mathfrak{r}_k| \cdot (\text{const} + \text{const}\ x + \cdots). \tag{27a}$$

Wegen des Verhaltens von $n_k^0(x)$ bei $x = 0$ [vgl. (23e)] ergeben sich nun für die Integrale in $III_k$ bei der Substitution $x/d = t$ und Integration über $t$, entsprechend zu (24), Ausdrücke von der Form

$$III_k = (\lambda - 1)\,[d \cdot \text{const} + d^2\,\text{const} + \cdots]. \tag{27b}$$

Die Integrale $III_k$, in denen $n_k^0(x)$ in niedrigerer Potenz vorkommt, enthalten $d$ nur in höherer als der ersten Potenz. Wegen $I_k = 0$, (27b) und dieses Verhaltens von $III_k$ stellt (27) die Verifikation der Behauptung (20a) dar.

*Hamburg*, Institut für theoretische Physik, 24. Dezember 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.)

# Ein Bandensystem des SrO im nahen Ultrarot.

Von **K. Mahla** in Erlangen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1933.)

**Ein Bandensystem des SrO wird in ein Kantenschema eingeordnet und eine Kantenformel berechnet, die sich zu**

$$\nu = 13358{,}16 + 628{,}45\,(v' + {}^1/_2) - 6{,}25\,(v' + {}^1/_2)^2, \\ - 633{,}14\,(v'' + {}^1/_2) + 2{,}35\,(v'' + {}^1/_2)^2$$

**ergibt. Die Rotationsstruktur dreier Banden wird analysiert und die Termkonstanten werden berechnet. Im oberen Zustand ergibt sich das Trägheitsmoment zu $I' = 82{,}1 \cdot 10^{-40}$ g cm² bzw. der Kernabstand zu $r' = 1{,}92 \cdot 10^{-8}$ cm, im unteren Zustand ergibt sich $I'' = 74{,}1 \cdot 10^{-40}$ g cm² bzw. $r'' = 1{,}82 \cdot 10^{-8}$ cm. Das System wird als $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang gedeutet.**

Die vorliegende Arbeit soll die Einordnung eines Bandenspektrums bringen, das von C. H. F. Meyer[1]) im Bonner Institut entdeckt und nach ihm noch einmal von J. Querbach[2]) ebenfalls in Bonn aufgenommen worden ist. Querbach hat fünf rotabschattierte Banden gemessen, eine Gruppe bei 7860, 7882 und 7905, und zwei einzelne Banden bei 8257 und 8700 Å. Sie glaubt, *P*-, *Q*- und *R*-Zweige erkennen zu können, und meint, daß ein Hydridspektrum wahrscheinlich sei.

Meine Aufnahmen erfolgten mit einem Rowlandgitter von 3,05 m Krümmungsradius in der Aufstellung von Runge-Paschen. Die spezielle von der üblichen etwas abweichende Anordnung ist in einer Arbeit von P. H. Brodersen[3]), die ein entsprechendes Bandenspektrum des CaO behandelt, geschildert worden. Als Lichtquelle diente der Lichtbogen mit einer mit Strontiumsalz gefüllten positiven Kohleelektrode. Die Strontiumsalze wurden auf die Weise in die ausgebohrte Kohle ein-

---

[1]) C. H. F. Meyer, Astrophys. Journ. **45**, 93, 1917.
[2]) J. Querbach, ZS. f. Phys. **60**, 109, 1930.
[3]) P. H. Brodersen, ZS. f. Phys. **79**, 613, 1932.

geschmolzen, die Brodersen in seiner Arbeit angegeben hat. Der Lichtbogen brannte ruhig und gleichmäßig, die gefüllten Kohlen brannten etwa 3 Stunden lang. Ich habe $SrCl_2$, $SrBr_2$ und $Sr(NO_3)_2$ verwandt, wovon die Halogene in gleicher Weise tauglich waren, während das Nitrat eine geringere Intensität lieferte. Die Aufnahmen, die eine längere Belichtungsdauer erforderten, sind deshalb nur mit den Halogenen ausgeführt worden. Es wurden die infrarot empfindlichen Platten Rapid 730 und Rapid 810 der Agfa-Gesellschaft verwandt, die in der üblichen Weise mit Ammoniak hypersensibilisiert worden waren.

Auf diese Weise war es möglich, das ganze in Betracht kommende Spektrum mit Ausnahme der letzten Bande bei 8700 Å in der ersten Ordnung gut in etwa $1^1/_2$ Stunden aufzunehmen. In der zweiten Ordnung erschienen die Banden nach 12 Stunden Belichtung in eben meßbarer Intensität. Dagegen war die Bande bei 8700 Å auch in erster Ordnung so nicht in der erforderlichen Intensität zu bekommen. Auch Aufnahmen in der Gitternormalen, um den Astigmatismus des Gitters zu beseitigen, brachten keine Erfolge. Hier brachte erst die Zuführung von Sauerstoff in den Lichtbogen Hilfe. Die Anordnung war einfach: die 15 mm dicke salzgefüllte Elektrode war von einer Messingröhre von 20 mm innerer Weite umgeben, durch die der Sauerstoff in langsamem Strom zuströmte. Die Messingröhre war in ihrer Höhe verstellbar, um das Abbrennen der Elektrode auszugleichen. Auf diese Weise konnte die Bande bei 8700 Å nach 8 Stunden Belichtungszeit aufgenommen werden. In der zweiten Ordnung erschien diese Bande auch nach zwölfstündiger Belichtungszeit nicht mit der zur Messung nötigen Schwärzung, während das übrige Spektrum in 8 Stunden in befriedigender Stärke aufzunehmen war.

Das Spektrum wurde dem SrO zugeordnet. Diese Zuordnung legt schon der Vergleich mit dem offenbar entsprechenden Spektrum des Ca nahe, das Brodersen dem Oxyd zuordnen konnte. Die Auffassung wird experimentell dadurch bestätigt, daß das Spektrum im Sauerstoffstrom am intensivsten auftritt. Die Analyse des Spektrums kann schließlich alle anderen etwa denkbaren Deutungen ausschließen, wenn sie das Spektrum einem $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang zuordnet, wie es unten begründet werden wird. Dadurch entfällt auch die Querbachsche Vermutung eines Hydridspektrums ebenso wie die allenfalls vorstellbare Zuordnung zu SrN als unmöglich. Auch die erhaltenen Trägheitsmomente bestätigen die Deutung.

Die Aufnahmen wurden mit dem Zeissschen Komparator ausgemessen. Die Meßgenauigkeit ist durch viele Überlagerungen von Linien herabgesetzt. Sie erreicht bei der Bande bei 8257 Å eine Genauigkeit von $\pm$ 0,02 Å.

Die Genauigkeit der anderen Messungen ist geringer, da bei der Bande bei 8700 Å, die an sich schon in der ersten Ordnung gemessen werden mußte, *P*- und *R*-Zweig während beinahe des ganzen Zweigverlaufs aufeinanderfallen. Ich schätze die Genauigkeit hier auf etwa $\pm$ 0,06 Å. Im Falle der ebenfalls analysierten Bande bei 7882 Å finden Überlagerungen mit anderen Banden statt. Hier wird die Genauigkeit etwa $\pm$ 0,04 Å betragen.

Querbach gibt in ihrer Arbeit eine schwache Kante bei 7860 Å an, die auf meinen Aufnahmen mit einer durch Überlagerung verstärkten Linie zusammenfällt, während der Zweig, zu dem diese Kante wohl gehören soll, weiterläuft, wobei die Intensität sehr stark abnimmt. Es erscheint recht wohl möglich, daß diese schwachen Glieder auf einer weniger stark belichteten Platte nicht mehr zu sehen sind. Andererseits habe ich eine ganze Reihe von Kanten gemessen, die Meyer und Querbach nicht beobachtet haben, es handelt sich aber auch hier um recht schwache Kanten, die auch im allgemeinen von den stärkeren Banden überlagert sind, die also auch auf schwächer belichteten Aufnahmen wohl nicht beobachtbar sind. Daneben habe ich eine Diagonalserie von Banden größerer Intensität bei 7884 bis 7541 Å gefunden. Sie sind schon teilweise überlagert von einer verwirrenden Menge von Linien, die hier beginnend sich nach kürzeren Wellen hin erstreckt und manchmal einen beinahe kontinuierlichen Untergrund bildet.

Bei drei der gemessenen Banden, die bei 7882, 8257 und 8700 Å liegen, war eine Analyse der Feinstruktur möglich. Von diesen Banden war die bei 8700 Å ganz frei von Überlagerungen, ihre Analyse war nur durch das Aufeinanderfallen des *P*- und *R*-Zweiges etwas erschwert, ergab sich aber bis zu sehr hohen Laufzahlen. Die Bande bei 8257 Å ist noch von anderen Banden überlagert, die aber erst bei höheren Laufzahlen auftreten und geringere Intensität besitzen. Auch hier war die Analyse bis zu hohen Laufzahlen möglich. Nicht so einfach lag es bei der dritten analysierten Bande, die nicht die gleichhohe Intensität besitzt und mehrfach von anderen Banden von teilweise höherer Intensität überlagert ist. Hier half die vorhergehende Analyse der anderen Banden, die die zu erwartende Lage der Zweige abschätzen ließ. Die Analyse ergibt in jeder Bande je einen *R*- und *P*-Zweig ohne Aufspaltung. Die Einordnung der Zweige bringen die Tabellen 1 bis 3. In einem Falle, bei der Bande bei 8257 Å, war es möglich, *P* (1) zu finden. Die niederen Glieder des *R*-Zweiges waren in allen drei analysierten Banden nicht aufgelöst, wofür neben der geringen Aufspaltung wegen des hohen Trägheitsmoments wohl auch die Überlagerung mit Isotopiekanten verantwortlich gemacht werden kann.

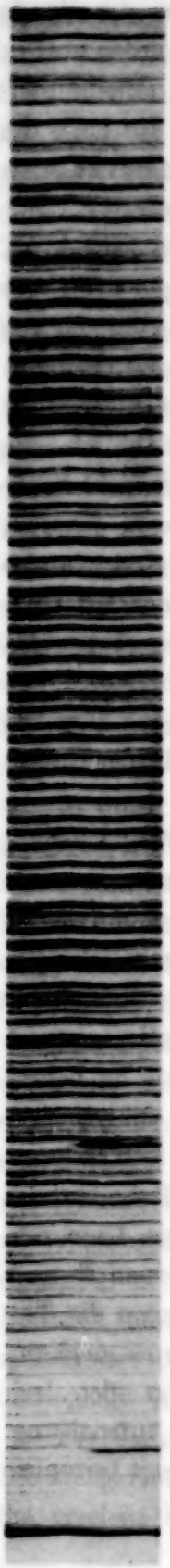


Fig. 1. (0,2) Bande bei 8257 Å.

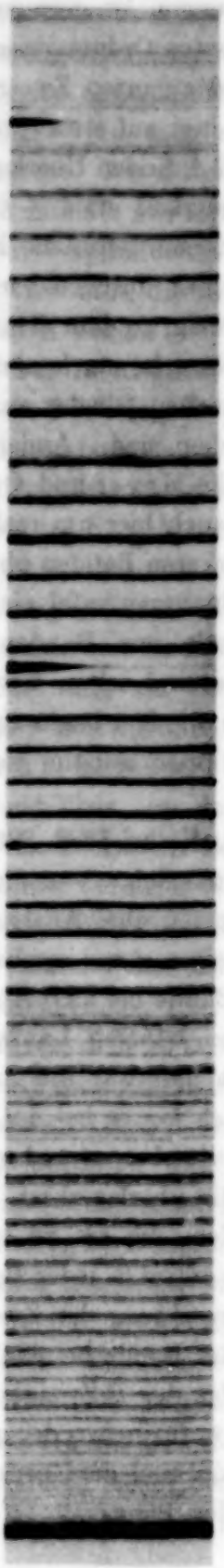


Fig. 2. (0,3) Bande bei 8700 Å.

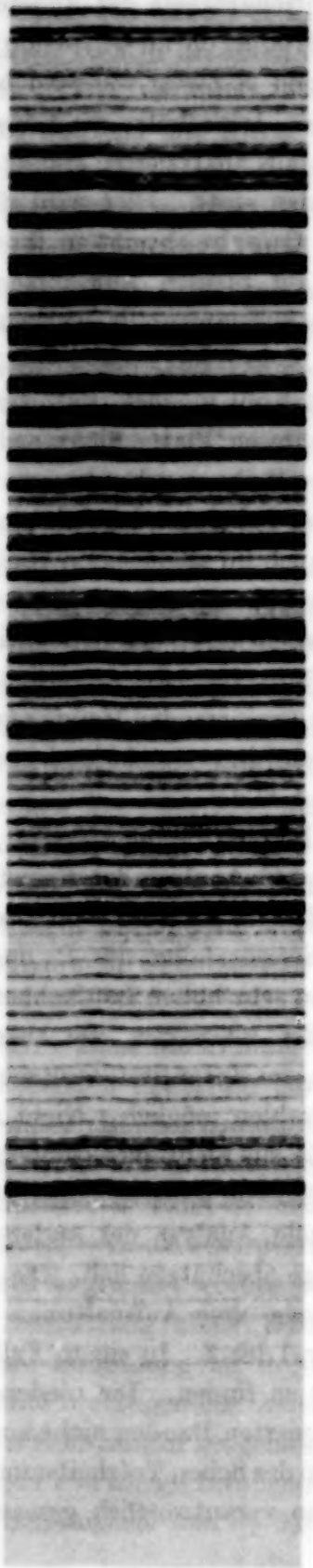


Fig. 3. Gegend der $\Delta\tau = -1$-Diagonale. ▲ Kante der (3,4) Bande bei 7882 Å.

Tabelle 1. Zweigverlauf der (0,2) Bande bei 8257 Å.

| $J$ | $\lambda R$ Å | $\nu R$ $cm^{-1}$ | $\lambda P$ Å | $\nu P$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | | | 8260,68 | 12102,22 |
| 2 | | | 61,26 | 01,37 |
| 3 | | | 61,81 | 00,56 |
| 4 | | | 62,49 | 12099,57 |
| 5 | | | 63,19 | 98,54 |
| 6 | | | 63,91 | 97,49 |
| 7 | | | 64,70 | 96,33 |
| 8 | | | 65,55 | 95,09 |
| 9 | | | 66,47 | 93,74 |
| 10 | | | 67,38 | 92,41 |
| 11 | | | 68,34 | 91,01 |
| 12 | | | 69,37 | 89,50 |
| 13 | 8258,09 | 12106,01 | 70,48 | 87,88 |
| 14 | 58,25 | 05,78 | 71,60 | 86,24 |
| 15 | 58,51 | 05,40 | 72,77 | 84,53 |
| 16 | 58,79 | 04,99 | 74,01 | 82,72 |
| 17 | 59,14 | 04,48 | 75,25 | 80,91 |
| 18 | 59,53 | 03,90 | 76,58 | 78,97 |
| 19 | 59,97 | 03,26 | 77,95 | 76,97 |
| 20 | 60,45 | 02,56 | 79,35 | 74,93 |
| 21 | 61,00 | 01,75 | 80,81 | 72,80 |
| 22 | 61,58 | 00,90 | 82,32 | 70,60 |
| 23 | 62,21 | 12099,98 | 83,87 | 68,34 |
| 24 | 62,91 | 98,95 | 85,49 | 65,98 |
| 25 | 63,63 | 97,90 | 87,14 | 63,58 |
| 26 | 64,39 | 96,79 | 88,84 | 61,10 |
| 27 | 65,22 | 95,57 | 90,59 | 58,56 |
| 28 | 66,10 | 94,28 | 92,39 | 55,94 |
| 29 | 67,00 | 92,97 | 94,22 | 53,28 |
| 30 | 67,97 | 91,55 | 96,11 | 50,53 |
| 31 | 68,99 | 90,06 | 98,07 | 47,69 |
| 32 | 70,05 | 88,51 | 8300,05 | 44,81 |
| 33 | 71,16 | 86,88 | 02,10 | 41,84 |
| 34 | 72,32 | 85,19 | 04,10 | 38,81 |
| 35 | 73,51 | 83,45 | 06,31 | 35,74 |
| 36 | 74,77 | 81,61 | 08,51 | 32,55 |
| 37 | 76,07 | 79,71 | 10,74 | 29,32 |
| 38 | 77,43 | 77,73 | 13,00 | 26,05 |
| 39 | 78,82 | 75,70 | 15,35 | 22,65 |
| 40 | 80,27 | 73,59 | 17,74 | 19,20 |
| 41 | 81,75 | 71,43 | 20,14 | 15,73 |
| 42 | 83,30 | 69,17 | 22,63 | 12,14 |
| 43 | 84,86 | 66,90 | 25,15 | 08,50 |
| 44 | 86,51 | 64,49 | 27,74 | 04,76 |
| 45 | 88,17 | 62,08 | 30,34 | 01,02 |
| 46 | 89,92 | 59,53 | 33,01 | 11997,17 |
| 47 | 91,70 | 56,94 | 35,72 | 93,27 |
| 48 | 93,52 | 54,30 | 38,52 | 89,24 |
| 49 | 95,39 | 51,58 | 41,33 | 85,21 |
| 50 | 97,35 | 48,73 | 44,18 | 81,11 |
| 51 | 99,31 | 45,89 | 47,12 | 76,89 |
| 52 | 8301,31 | 42,99 | 50,09 | 72,63 |
| 53 | 03,40 | 39,95 | 53,10 | 58,32 |

| $J$ | $\lambda R$ Å | $\nu R$ $cm^{-1}$ | $\lambda P$ Å | $\nu P$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 54 | 8305,56 | 12 036,82 | 8356,22 | 11 963,85 |
| 55 | 07,89 | 33,45 | 59,48 | 59,18 |
| 56 | 09,42 | 31,23 | 61,97 | 55,62 |
| 57 | 11,91 | 27,63 | 65,43 | 50,68 |
| 58 | 14,27 | 24,21 | 68,75 | 45,94 |
| 59 | 16,64 | 20,79 | 72,07 | 41,20 |
| 60 | 19,06 | 17,20 | 75,43 | 36,41 |
| 61 | 21,52 | 13,74 | 78,84 | 31,55 |
| 62 | 24,00 | 10,16 | 82,30 | 26,63 |
| 63 | 26,56 | 06,47 | 85,79 | 21,66 |
| 64 | 29,15 | 02,73 | 89,35 | 16,60 |
| 65 | 31,79 | 11 998,93 | 92,96 | 11,48 |
| 66 | 34,48 | 95,06 | 96,61 | 06,30 |
| 67 | 37,21 | 91,13 | 8400,30 | 01,07 |
| 68 | 40,00 | 87,12 | 04,07 | 11 895,73 |
| 69 | 42,83 | 83,05 | 07,86 | 90,37 |
| 70 | 45,71 | 78,92 | 11,71 | 84,93 |
| 71 | 48,64 | 74,71 | 15,61 | 79,42 |
| 72 | 51,61 | 70,45 | 19,56 | 73,85 |
| 73 | 54,64 | 66,11 | 23,56 | 68,21 |
| 74 | 57,71 | 61,72 | 27,62 | 62,49 |
| 75 | 60,84 | 57,24 | 31,71 | 56,74 |
| 76 | 64,00 | 52,72 | 35,86 | 50,90 |
| 77 | 67,24 | 48,09 | 40,07 | 44,99 |
| 78 | 70,50 | 43,44 | | |
| 79 | 73,84 | 38,68 | | |
| 80 | 77,21 | 33,87 | | |
| 81 | 80,67 | 28,95 | | |
| 82 | 84,38 | 23,67 | | |
| 83 | 88,35 | 18,02 | | |
| 84 | 90,94 | 14,35 | | |
| 85 | 94,58 | 09,18 | | |
| 86 | 98,32 | 03,88 | | |
| 87 | 8401,91 | 11 898,79 | | |
| 88 | 05,71 | 93,41 | | |
| 89 | 09,57 | 87,95 | | |
| 90 | 13,41 | 82,53 | | |
| 91 | 17,33 | 76,99 | | |
| 92 | 21,36 | 71,32 | | |
| 93 | 25,83 | 65,01 | | |

Tabelle 2. Zweigverlauf der (0,3) Bande bei 8700 Å.

| $J$ | $\lambda R$ Å | $\nu R$ $cm^{-1}$ | $\lambda P$ Å | $\nu P$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | | | 8710,75 | 11 476,92 |
| 11 | | | 11,87 | 75,44 |
| 12 | | | 13,02 | 73,93 |
| 13 | | | 14,21 | 72,36 |
| 14 | | | 15,42 | 70,77 |
| 15 | 8700,84 | 11 489,99 | 16,64 | 69,16 |
| 16 | 01,15 | 89,69 | 17,97 | 67,41 |

| $J$ | $\lambda R$ Å | $\nu R$ $cm^{-1}$ | $\lambda P$ Å | $\nu P$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 17 | 8701,53 | 11 489,08 | 8719,39 | 11 465,55 |
| 18 | 01,93 | 88,55 | 20,81 | 63,68 |
| 19 | 02,43 | 87,89 | 22,39 | 61,60 |
| 20 | 02,91 | 87,26 | 23,90 | 59,62 |
| 21 | 03,50 | 86,48 | 25,49 | 57,53 |
| 22 | 04,09 | 85,70 | 27,16 | 55,34 |
| 23 | 04,77 | 84,80 | 28,87 | 53,10 |
| 24 | 05,50 | 83,84 | 30,60 | 50,83 |
| 25 | 06,30 | 82,79 | 32,44 | 48,41 |
| 26 | 07,15 | 81,66 | 34,27 | 46,01 |
| 27 | 08,02 | 80,52 | 36,18 | 43,51 |
| 28 | 08,94 | 79,30 | 38,14 | 40,94 |
| 29 | 09,96 | 77,96 | 40,14 | 38,33 |
| 30 | 10,96 | 76,64 | 42,23 | 35,59 |
| 31 | 12,07 | 75,18 | 44,33 | 32,85 |
| 32 | 13,20 | 73,69 | 46,47 | 30,05 |
| 33 | 14,38 | 72,14 | 48,67 | 27,16 |
| 34 | 15,64 | 70,48 | 50,98 | 24,16 |
| 35 | 16,97 | 68,73 | 53,34 | 21,08 |
| 36 | 18,32 | 66,95 | 55,74 | 17,95 |
| 37 | 19,72 | 65,11 | 58,19 | 14,75 |
| 38 | 21,18 | 63,19 | 60,70 | 11,48 |
| 39 | 22,70 | 61,20 | 63,15 | 08,29 |
| 40 | 24,27 | 59,13 | 65,84 | 04,79 |
| 41 | 25,91 | 56,98 | 68,51 | 01,32 |
| 42 | 27,64 | 54,71 | 71,27 | 11 397,73 |
| 43 | 29,39 | 52,41 | 74,06 | 94,11 |
| 44 | 31,27 | 49,95 | 77,00 | 90,29 |
| 45 | 33,35 | 47,22 | 80,12 | 86,24 |
| 46 | 35,71 | 44,13 | 83,52 | 81,84 |
| 47 | 33,90 | 46,50 | 82,76 | 82,82 |
| 48 | 37,10 | 42,31 | 87,02 | 77,20 |
| 49 | 39,59 | 39,05 | 90,92 | 72,67 |
| 50 | 41,86 | 36,08 | 93,91 | 68,39 |
| 51 | 44,11 | 33,13 | 97,17 | 64,17 |
| 52 | 46,40 | 30,14 | 8800,48 | 59,90 |
| 53 | 48,67 | 27,17 | 03,77 | 55,66 |
| 54 | 50,98 | 24,16 | 07,17 | 51,27 |
| 55 | 53,34 | 21,08 | 10,66 | 46,78 |
| 56 | 55,74 | 17,95 | 14,10 | 42,35 |
| 57 | 58,19 | 14,75 | 17,60 | 37,84 |
| 58 | 60,72 | 11,46 | 21,21 | 33,20 |
| 59 | 63,15 | 08,29 | 24,64 | 28,80 |
| 60 | 65,84 | 04,79 | 28,41 | 23,96 |
| 61 | 68,51 | 01,32 | 32,16 | 19,15 |
| 62 | 71,27 | 11 397,73 | 35,98 | 14,26 |
| 63 | 74,06 | 94,11 | 39,84 | 09,32 |
| 64 | 76,95 | 90,36 | 43,76 | 04,31 |
| 65 | 79,91 | 86,52 | 47,85 | 11 299,08 |
| 66 | 83,06 | 82,43 | 52,10 | 93,66 |
| 67 | 86,75 | 77,65 | 56,81 | 87,52 |
| 68 | 86,75 | 77,65 | 57,87 | 86,30 |
| 69 | 90,92 | 72,64 | 62,94 | 79,84 |
| 70 | 94,10 | 68,14 | 67,41 | 74,16 |

| $J$ | $\lambda R$ Å | $\nu R$ $cm^{-1}$ | $\lambda P$ Å | $\nu P$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 71 | 8797,44 | 11 363,83 | 8871,80 | 11 268,58 |
| 72 | 8800,81 | 59,47 | 76,24 | 62,94 |
| 73 | 04,21 | 55,09 | 80,76 | 57,20 |
| 74 | 07,67 | 50,63 | 85,32 | 51,43 |
| 75 | 11,22 | 46,05 | | |
| 76 | 14,96 | 41,24 | | |
| 77 | 19,00 | 36,04 | | |
| 78 | 20,26 | 34,43 | | |
| 79 | 23,73 | 29,97 | | |
| 80 | 25,85 | 27,25 | | |
| 81 | 30,41 | 21,40 | | |
| 82 | 34,52 | 16,13 | | |
| 83 | 38,56 | 10,96 | | |
| 84 | 42,58 | 05,82 | | |
| 85 | 46,60 | 00,68 | | |
| 86 | 50,66 | 11 295,49 | | |
| 87 | 54,80 | 90,21 | | |
| 88 | 58,88 | 85,01 | | |
| 89 | 63,14 | 79,59 | | |
| 90 | 67,41 | 74,16 | | |
| 91 | 71,80 | 68,60 | | |
| 92 | 76,24 | 62,94 | | |
| 93 | 80,76 | 57,21 | | |
| 94 | 85,32 | 51,43 | | |
| 95 | 90,11 | 45,37 | | |

Tabelle 3. Zweigverlauf der (3,4) Bande bei 7882 Å.

| $J$ | $\lambda R$ Å | $\nu R$ $cm^{-1}$ | $\lambda P$ Å | $\nu P$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 14 | | | 7894,84 | 12 663,02 |
| 15 | 7883,06 | 12 681,94 | 95,96 | 61,23 |
| 16 | 83,32 | 81,53 | 97,10 | 59,40 |
| 17 | 83,70 | 80,92 | 98,24 | 57,57 |
| 18 | 84,06 | 80,34 | 99,46 | 55,62 |
| 19 | 84,50 | 79,63 | 7900,74 | 53,57 |
| 20 | 84,94 | 78,92 | 02,06 | 51,45 |
| 21 | 85,48 | 78,05 | 03,39 | 49,32 |
| 22 | 86,07 | 77,10 | 04,84 | 47,00 |
| 23 | 86,68 | 76,12 | 06,29 | 44,68 |
| 24 | 87,41 | 74,95 | 07,81 | 42,25 |
| 25 | 88,14 | 73,78 | 09,41 | 39,70 |
| 26 | 89,02 | 72,36 | 11,12 | 36,96 |
| 27 | 90,01 | 70,77 | 13,14 | 34,06 |
| 28 | 91,27 | 68,75 | 15,02 | 30,74 |
| 29 | 88,59 | 73,05 | 13,14 | 33,74 |
| 30 | 90,16 | 70,53 | 15,57 | 29,86 |
| 31 | 91,58 | 68,25 | 17,88 | 26,18 |
| 32 | 92,84 | 66,23 | 19,94 | 22,89 |
| 33 | 93,95 | 64,45 | 21,97 | 19,66 |
| 34 | 95,11 | 62,59 | 23,95 | 16,50 |

| $J$ | $\lambda R$ Å | $\nu R$ $cm^{-1}$ | $\lambda P$ Å | $\nu P$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 35 | 7896,32 | 12660,65 | 7925,98 | 12613,27 |
| 36 | 97,54 | 58,69 | 28,09 | 09,98 |
| 37 | 98,75 | 56,75 | 30,17 | 06,61 |
| 38 | 7900,01 | 54,73 | 32,22 | 03,35 |
| 39 | 01,32 | 52,64 | 34,33 | 00,00 |
| 40 | 02,66 | 50,49 | 36,58 | 12596,42 |
| 41 | 04,03 | 48,30 | 38,79 | 92,92 |
| 42 | 05,46 | 46,01 | 41,07 | 89,30 |
| 43 | 06,95 | 43,63 | 43,39 | 85,63 |
| 44 | 08,45 | 41,23 | 45,77 | 81,86 |
| 45 | 10,06 | 38,66 | 48,17 | 78,06 |
| 46 | 11,64 | 36,13 | 50,65 | 74,13 |
| 47 | 13,14 | 33,74 | | |
| 48 | 15,02 | 30,74 | | |
| 49 | 16,80 | 27,90 | | |
| 50 | 18,96 | 24,45 | | |
| 51 | 17,67 | 26,54 | | |
| 52 | 20,16 | 22,54 | | |
| 53 | 22,15 | 19,37 | | |
| 54 | 24,14 | 16,20 | | |
| 55 | 26,19 | 12,94 | | |
| 56 | 28,05 | 09,98 | | |
| 57 | 29,93 | 06,99 | | |

Bei einer vierten Bande, deren Kante bei 7853 Å liegt, war es mir möglich, etwa 25 aufeinanderfolgende Glieder des $R$-Zweiges zu finden. Da die Bande recht wenig intensiv ist, habe ich nur höhere Glieder von Laufzahl 35 an gefunden. Mit Hilfe der Termdifferenzen, die sich aus den anderen Banden ergeben hatten, konnte ich dann entsprechende Glieder des $P$-Zweiges zuordnen, die ohne diese Hilfe nicht hätten gefunden werden können. Diese Zuordnung ist auch nicht in allen Fällen eindeutig, da der $P$-Zweig in einem derart von Linien überlagerten Gebiet liegt, daß in einigen Fällen die eigentliche $P$-Linie von anderen sehr intensiven und dicht daneben liegenden Linien nicht zu trennen war. Auch sind manche Linien durch Übereinanderliegen so breit, daß große Meßungenauigkeiten entstehen können. Die Einordnung bringt Tabelle 4.

Das Fehlen eines $Q$-Zweiges und jeder Aufspaltung gestattet den Schluß, daß das System einem $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang zuzuordnen ist. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß es im Falle der Bande bei 8257 Å möglich war, $P(1)$ zu finden.

Aus den Zweigen wurden die Termdifferenzen gewonnen und aus ihnen nach der Methode der kleinsten Quadrate die Termkonstanten ermittelt. Die Tabellen 5 bis 9 bringen die beobachteten und berechneten Termdifferenzen. Es ergibt sich, daß die Banden bei 8257 und 8700 Å den

Tabelle 4. Zweigverlauf der (0,1) Bande bei 7853 Å.

| $J$ | $\lambda R$ Å | $\nu R$ cm$^{-1}$ | $\lambda P$ Å | $\nu P$ cm$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 29 | 7863,19 | 12713,99 | | |
| 30 | | | | |
| 31 | | | | |
| 32 | | | | |
| 33 | | | | |
| 34 | | | 7898,24 | 12657,92 |
| 35 | 70,60 | 02,02 | | |
| 36 | | | | |
| 37 | 73,11 | 12697,97 | 7904,45 | 47,63 |
| 38 | 74,31 | 96,04 | 06,53 | 44,30 |
| 39 | 75,70 | 93,80 | | |
| 40 | | | | |
| 41 | 78,55 | 89,21 | 13,14 | 33,74 |
| 42 | 80,01 | 86,85 | 15,57 | 29,86 |
| 43 | 81,52 | 84,42 | 17,88 | 26,18 |
| 44 | 83,06 | 81,94 | 20,39 | 22,17 |
| 45 | 84,64 | 79,40 | 22,78 | 18,37 |
| 46 | 86,24 | 76,83 | 25,24 | 14,45 |
| 47 | 87,89 | 74,18 | 27,79 | 10,39 |
| 48 | 89,57 | 71,48 | 30,17 | 06,61 |
| 49 | 91,27 | 68,75 | 32,82 | 02,40 |
| 50 | 93,04 | 65,91 | 35,41 | 12598,28 |
| 51 | 94,84 | 63,02 | 38,07 | 94,06 |
| 52 | 96,86 | 60,07 | 41,07 | 89,30 |
| 53 | 98,55 | 57,07 | 43,39 | 85,63 |
| 54 | 7900,50 | 53,95 | 46,35 | 80,94 |
| 55 | 02,42 | 50,88 | 49,08 | 76,62 |
| 56 | 04,45 | 47,63 | | |
| 57 | 06,53 | 44,30 | | |
| 58 | 08,60 | 40,99 | | |
| 59 | 10,79 | 37,49 | | |
| 60 | 12,94 | 34,06 | | |
| 61 | 15,19 | 30,47 | | |
| 62 | 17,47 | 26,83 | | |
| 63 | 19,94 | 22,89 | | |
| 64 | 22,49 | 18,83 | | |

Tabelle 5. Termdifferenzen $\Delta_2 F''(J)$ der (0,2) und (0,3) Banden bei 8257 und 8700 Å.

| $J$ | Beobachtet − Berechnet | 8257 beobachtet | Berechnet | 8700 beobachtet | Beobachtet − Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|
| 13 | − 0,05 | 18,14 | 18,19 | | |
| 14 | + 0,01 | 19,54 | 19,53 | | |
| 15 | − 0,01 | 20,87 | 20,88 | 20,83 | − 0,05 |
| 16 | + 0,05 | 22,27 | 22,22 | 22,28 | + 0,06 |
| 17 | 0,00 | 23,57 | 23,57 | 23,53 | − 0,04 |
| 18 | + 0,03 | 24,94 | 24,91 | 24,87 | − 0,04 |
| 19 | + 0,03 | 26,29 | 26,26 | 26,29 | + 0,03 |
| 20 | + 0,03 | 27,63 | 27,60 | 27,64 | + 0,04 |
| 21 | 0,00 | 28,95 | 28,95 | 28,95 | 0,00 |
| 22 | + 0,01 | 30,30 | 30,29 | 30,36 | + 0,07 |

| $J$ | Beobachtet − Berechnet | 8257 beobachtet | Berechnet | 8700 beobachtet | Beobachtet − Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|
| 23 | + 0,01 | 31,64 | 31,63 | 31,71 | + 0,08 |
| 24 | 0,00 | 32,97 | 32,97 | 33,02 | + 0,05 |
| 25 | 0,00 | 34,32 | 34,32 | 34,37 | + 0,05 |
| 26 | + 0,02 | 35,68 | 35,66 | 35,65 | — 0,01 |
| 27 | + 0,01 | 37 01 | 37,00 | 37,01 | + 0,01 |
| 28 | 0,00 | 38,34 | 38,34 | 38,36 | + 0,02 |
| 29 | + 0,01 | 39,69 | 39,68 | 39,63 | — 0,05 |
| 30 | 0,00 | 41,02 | 41,02 | 41,05 | + 0,03 |
| 31 | + 0,01 | 42,37 | 42,36 | 42,34 | — 0,02 |
| 32 | — 0,01 | 43,69 | 43,70 | 43,65 | — 0,05 |
| 33 | + 0,01 | 45,05 | 45,04 | 44,99 | — 0,05 |
| 34 | + 0,01 | 46,38 | 46,37 | 46,32 | — 0,05 |
| 35 | + 0,01 | 47,72 | 47,71 | 47,64 | — 0,07 |
| 36 | + 0,02 | 49,06 | 49,04 | 49,01 | — 0,03 |
| 37 | + 0,02 | 50,39 | 50,37 | 50,36 | — 0,01 |
| 38 | — 0,04 | 51,68 | 51,72 | 51,71 | — 0,01 |
| 39 | 0,00 | 53,05 | 53,05 | 52,90 | — 0,15 |
| 40 | 0,00 | 54,39 | 54,39 | 54,34 | — 0,05 |
| 41 | — 0,02 | 55,70 | 55,72 | 55,66 | — 0,06 |
| 42 | — 0,01 | 57,04 | 57,05 | 56,98 | — 0,07 |
| 43 | + 0,02 | 58,40 | 58,38 | 58,31 | — 0,07 |
| 44 | + 0,02 | 59,73 | 59,71 | 59,66 | — 0,05 |
| 45 | + 0,02 | 61,06 | 61,04 | 60,98 | — 0,06 |
| 46 | — 0,01 | 62,36 | 62,37 | 62,29 | — 0,08 |
| 47 | — 0,03 | 63,67 | 63,70 | 63,68 | — 0,02 |
| 48 | + 0,02 | 65,05 | 65,03 | 65,01 | — 0,02 |
| 49 | + 0,01 | 66,37 | 66,36 | 66,38 | + 0,02 |
| 50 | — 0,06 | 67,62 | 67,68 | 67,69 | + 0,01 |
| 51 | — 0,01 | 69,00 | 69,01 | 68,96 | — 0,05 |
| 52 | + 0,02 | 70,35 | 70,33 | 70,24 | — 0,09 |
| 53 | — 0,01 | 71,64 | 71,65 | 71,52 | — 0,13 |
| 54 | — 0,01 | 72,97 | 72,98 | 72,89 | — 0,09 |
| 55 | — 0,04 | 74,26 | 74,30 | 74,30 | 0,00 |
| 56 | — 0,01 | 75,61 | 75,62 | 75,60 | — 0,02 |
| 57 | + 0,01 | 76,95 | 76,94 | 76,91 | — 0,03 |
| 58 | + 0,03 | 78,28 | 78,25 | 78,25 | 0,00 |
| 59 | + 0,02 | 79,59 | 79,57 | 79,49 | — 0,08 |
| 60 | — 0,01 | 80,88 | 80,89 | 80,83 | — 0,06 |
| 61 | — 0,01 | 82,19 | 82,20 | 82,16 | — 0,04 |
| 62 | 0,00 | 83,52 | 83,52 | 83,47 | — 0,05 |
| 63 | — 0,03 | 84,80 | 84,83 | 84,79 | — 0,04 |
| 64 | — 0,01 | 86,13 | 86,14 | 86,05 | — 0,09 |
| 65 | — 0,00 | 87,45 | 87,45 | 87,43 | — 0,02 |
| 66 | 0,00 | 88,76 | 88,76 | 88,78 | + 0,02 |
| 67 | — 0,01 | 90,06 | 90,07 | 90,13 | + 0,06 |
| 68 | + 0,01 | 91,39 | 91,38 | 91,35 | — 0,03 |
| 69 | 0,00 | 92,68 | 92,68 | 92,80 | + 0,12 |
| 70 | 0,00 | 93,99 | 93,99 | 93,99 | 0,00 |
| 71 | 0,00 | 95,29 | 95,29 | 95,20 | — 0,09 |
| 72 | + 0,01 | 96,61 | 96,60 | 96,53 | — 0,07 |
| 73 | 0,00 | 97,90 | 97,90 | 97,88 | — 0,02 |
| 74 | + 0,03 | 99,23 | 99,20 | 99,19 | — 0,01 |
| 75 | 0,00 | 100,50 | 100,50 | | |
| 76 | + 0,03 | 101,82 | 101,79 | | |
| 77 | + 0,01 | 103,10 | 103,09 | | |

Tabelle 6. Termdifferenzen $\Delta_2 F'(J)$ der Bande (3,4) bei 7882 Å.

| $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet | $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 20,71 | 20,72 | — 0,01 | 44 | 59,37 | 59,33 | + 0,04 |
| 16 | 22,13 | 22,05 | + 0,08 | 45 | 60,60 | 60,66 | — 0,06 |
| 17 | 23,35 | 23,39 | — 0,04 | 46 | 62,00 | 61,99 | + 0,01 |
| 18 | 24,72 | 24,72 | 0,00 | 51 | 76,10 | 76,12 | — 0,02 |
| 19 | 26,06 | 26,06 | 0,00 | 52 | 77,57 | 77,58 | — 0,01 |
| 20 | 27,47 | 27,39 | + 0,08 | 53 | 79,14 | 79,03 | + 0,11 |
| 21 | 28,73 | 28,73 | 0,00 | 54 | 80,77 | 80,49 | + 0,28 |
| 22 | 30,10 | 30,06 | + 0,04 | 55 | 81,20 | 81,96 | — 0,76 |
| 23 | 31,44 | 31,40 | + 0,04 | 56 | 82,77 | 83,40 | — 0,63 |
| 24 | 32,70 | 32,73 | — 0,03 | 57 | 85,29 | 84,86 | + 0,43 |
| 25 | 34,08 | 34,06 | + 0,02 | 58 | 86,43 | 86,31 | + 0,12 |
| 26 | 35,40 | 35,40 | 0,00 | 59 | 87,80 | 87,76 | + 0,04 |
| 27 | 36,79 | 36,73 | + 0,06 | 60 | 89,24 | 89,21 | + 0,03 |
| 28 | 38,01 | 38,06 | — 0,05 | 61 | 90,66 | 90,66 | 0,00 |
| 29 | 39,31 | 39,39 | — 0,08 | 62 | 92,07 | 92,11 | — 0,04 |
| 30 | 40,67 | 40,73 | — 0,06 | 63 | 93,55 | 93,55 | 0,00 |
| 31 | 42,07 | 42,06 | + 0,01 | 64 | 94,99 | 95,00 | — 0,01 |
| 32 | 43,34 | 43,39 | — 0,05 | 65 | 96,43 | 96,44 | — 0,01 |
| 33 | 44,79 | 44,72 | + 0,07 | 66 | 97,86 | 97,88 | — 0,02 |
| 34 | 46,09 | 46,05 | + 0,04 | 67 | 99,33 | 99,32 | + 0,01 |
| 35 | 47,38 | 47,38 | 0,00 | 68 | 100,76 | 100,76 | 0,00 |
| 36 | 48,71 | 48,71 | 0,00 | 69 | 102,19 | 102,20 | — 0,01 |
| 37 | 50,14 | 50,04 | + 0,10 | 70 | 103,63 | 103,64 | — 0,01 |
| 38 | 51,38 | 51,37 | + 0,01 | 71 | 105,07 | 105,08 | — 0,01 |
| 39 | 52,64 | 52,70 | — 0,06 | 72 | 106,50 | 106,51 | — 0,01 |
| 40 | 54,07 | 54,03 | + 0,04 | 73 | 107,96 | 107,94 | + 0,02 |
| 41 | 55,38 | 55,35 | + 0,03 | 74 | 109,38 | 109,37 | + 0,01 |
| 42 | 56,71 | 56,68 | + 0,03 | 75 | 110,81 | 110,80 | + 0,01 |
| 43 | 58,00 | 58,01 | — 0,01 | 76 | 112,25 | 112,23 | + 0,02 |

Tabelle 7. Termdifferenzen $\Delta_2 F''(J)$ der (0,2) Bande bei 8257 Å.

| $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet | $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14 | 21,48 | 21,55 | — 0,07 | 33 | 49,70 | 49,69 | + 0,01 |
| 15 | 23,06 | 23,04 | + 0,02 | 34 | 51,15 | 51,16 | — 0,01 |
| 16 | 24,49 | 24,52 | — 0,03 | 35 | 52,64 | 52,64 | — 0,00 |
| 17 | 26,02 | 26,01 | + 0,01 | 36 | 54,13 | 54,11 | + 0,02 |
| 18 | 27,51 | 27,49 | + 0,02 | 37 | 55,56 | 55,58 | — 0,02 |
| 19 | 28,98 | 28,97 | + 0,01 | 38 | 57,06 | 57,06 | 0,00 |
| 20 | 30,46 | 30,46 | 0,00 | 39 | 58,53 | 58,53 | 0,00 |
| 21 | 31,96 | 31,94 | + 0,02 | 40 | 59,97 | 60,00 | — 0,03 |
| 22 | 33,41 | 33,42 | — 0,01 | 41 | 61,45 | 61,47 | — 0,02 |
| 23 | 34,92 | 34,90 | + 0,02 | 42 | 62,93 | 62,94 | — 0,01 |
| 24 | 36,40 | 36,38 | + 0,02 | 43 | 64,41 | 64,40 | + 0,01 |
| 25 | 37,85 | 37,86 | — 0,01 | 44 | 65,88 | 65,87 | + 0,01 |
| 26 | 39,34 | 39,34 | 0,00 | 45 | 67,32 | 67,34 | — 0,02 |
| 27 | 40,85 | 40,82 | + 0,03 | 46 | 68,81 | 68,80 | + 0,01 |
| 28 | 42,29 | 42,30 | — 0,01 | 47 | 70,29 | 70,27 | + 0,02 |
| 29 | 43,75 | 43,80 | — 0,05 | 48 | 71,74 | 71,73 | + 0,01 |
| 30 | 45,28 | 45,26 | + 0,02 | 49 | 73,19 | 73,19 | 0,00 |
| 31 | 46,74 | 46,73 | + 0,01 | 50 | 74,69 | 74,66 | + 0,03 |
| 32 | 48,22 | 48,21 | + 0,01 | 51 | 76,18 | 75,97 | + 0,21 |

| $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet | $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 52 | 77,47 | 77,43 | + 0,04 | 63 | 93,42 | 93,39 | + 0,03 |
| 53 | 78,87 | 78,88 | — 0,01 | 64 | 95,03 | 94,84 | + 0,19 |
| 54 | 80,39 | 80,34 | + 0,05 | 65 | 96,70 | 96,28 | + 0,42 |
| 55 | 81,81 | 81,78 | + 0,03 | 66 | 99,00 | 97,72 | + 1,28 |
| 56 | 83,24 | 83,25 | — 0,01 | 67 | 96,13 | 99,16 | — 3,03 |
| 57 | 84,75 | 84,70 | + 0,05 | 68 | 97,81 | 100,60 | — 2,79 |
| 58 | 85,95 | 86,15 | — 0,20 | 69 | 103,49 | 102,04 | + 1,45 |
| 59 | 87,50 | 87,60 | — 0,10 | 70 | 104,06 | 103,48 | + 0,58 |
| 60 | 89,14 | 89,05 | + 0,09 | 71 | 105,20 | 104,91 | + 0,29 |
| 61 | 90,53 | 90,50 | + 0,03 | 72 | 106,63 | 106,35 | + 0,28 |
| 62 | 92,00 | 91,95 | — 0,05 | 73 | 108,04 | 107,78 | + 0,27 |

Tabelle 8. Termdifferenzen $\Delta_2 F''(J)$ der (0,3) Bande bei 8700 Å.

| $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet | $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 24,44 | 24,46 | — 0,02 | 34 | 51,06 | 51,05 | + 0,01 |
| 17 | 26,01 | 25,94 | + 0,07 | 35 | 52,53 | 52,52 | + 0,01 |
| 18 | 27,48 | 27,43 | + 0,05 | 36 | 53,98 | 53,99 | — 0,01 |
| 19 | 28,93 | 28,91 | + 0,02 | 37 | 55,47 | 55,46 | + 0,01 |
| 20 | 30,36 | 30,39 | — 0,03 | 38 | 56,82 | 56,93 | + 0,11 |
| 21 | 31,92 | 31,86 | + 0,06 | 39 | 58,40 | 58,40 | 0,00 |
| 22 | 33,38 | 33,34 | + 0,04 | 40 | 59,88 | 59,87 | + 0,01 |
| 23 | 34,87 | 34,82 | + 0,05 | 41 | 61,40 | 61,34 | + 0,06 |
| 24 | 36,39 | 36,30 | + 0,09 | 42 | 62,87 | 62,81 | + 0,06 |
| 25 | 37,83 | 37,78 | + 0,05 | 43 | 64,42 | 64,27 | + 0,15 |
| 26 | 39,28 | 39,25 | + 0,03 | 44 | 66,17 | 65,74 | + 0,43 |
| 27 | 40,72 | 40,73 | — 0,01 | 45 | 68,11 | 67,20 | + 0,91 |
| 28 | 42,19 | 42,21 | — 0,02 | 46 | 64,40 | 68,66 | — 4,26 |
| 29 | 43,71 | 43,68 | + 0,03 | 47 | 66,83 | 70,13 | — 3,30 |
| 30 | 45,11 | 45,16 | — 0,05 | 48 | 73,83 | 71,59 | + 2,24 |
| 31 | 46,59 | 46,63 | — 0,04 | 49 | 73,92 | 73,05 | + 0,87 |
| 32 | 48,02 | 48,11 | — 0,09 | 50 | 74,88 | 74,51 | + 0,37 |
| 33 | 49,53 | 49,58 | — 0,05 | | | | |

Tabelle 9. Termdifferenzen $\Delta_2 F''(J)$ der (3,4) Bande bei 7882 Å.

| $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet | $J$ | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 24,37 | 24,41 | — 0,04 | 31 | 47,64 | 46,53 | + 1,11 |
| 17 | 25,91 | 25,89 | + 0,02 | 32 | 48,59 | 48,00 | + 0,59 |
| 18 | 27,35 | 27,37 | — 0,02 | 33 | 49,73 | 49,47 | + 0,26 |
| 19 | 28,89 | 28,84 | + 0,05 | 34 | 51,18 | 50,94 | + 0,24 |
| 20 | 30,31 | 30,32 | — 0,01 | 35 | 52,61 | 52,41 | + 0,20 |
| 21 | 31,92 | 31,79 | + 0,13 | 36 | 54,04 | 53,88 | + 0,16 |
| 22 | 33,37 | 33,27 | + 0,10 | 37 | 55,34 | 55,35 | — 0,01 |
| 23 | 34,85 | 34,75 | + 0,10 | 38 | 56,75 | 56,81 | — 0,06 |
| 24 | 36,42 | 36,22 | + 0,20 | 39 | 58,31 | 58,28 | + 0,03 |
| 25 | 37,99 | 37,69 | + 0,30 | 40 | 59,72 | 59,75 | — 0,03 |
| 26 | 39,72 | 39,17 | + 0,55 | 41 | 61,19 | 61,21 | — 0,02 |
| 27 | 41,62 | 40,64 | + 0,98 | 42 | 62,67 | 62,67 | 0,00 |
| 28 | 37,03 | 42,12 | — 5,09 | 43 | 64,15 | 64,14 | + 0,01 |
| 29 | 38,89 | 43,59 | — 4,70 | 44 | 65,57 | 65,60 | — 0,03 |
| 30 | 46,87 | 45,06 | + 1,81 | 45 | 67,10 | 67,05 | + 0,05 |

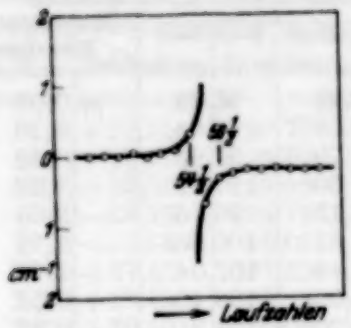



Fig. 4. Störung des unteren Terms der (0,2) Bande.

oberen Term gemeinsam haben. Der untere Term ist durch seine zahlreichen Störungen bemerkenswert. Im Termverlauf der Bande bei 8700 Å habe ich allein drei Störungen beobachtet, im Termverlauf der anderen Banden findet sich je eine Störung. In allen drei Banden scheint bei Laufzahlen, bei denen ich keine Termdifferenzen mehr bilden konnte, eine weitere

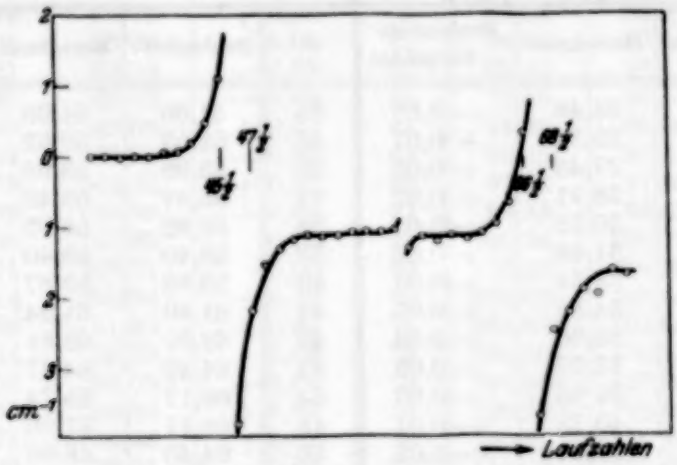



Fig. 5. Störung des unteren Terms der (0,3) Bande.

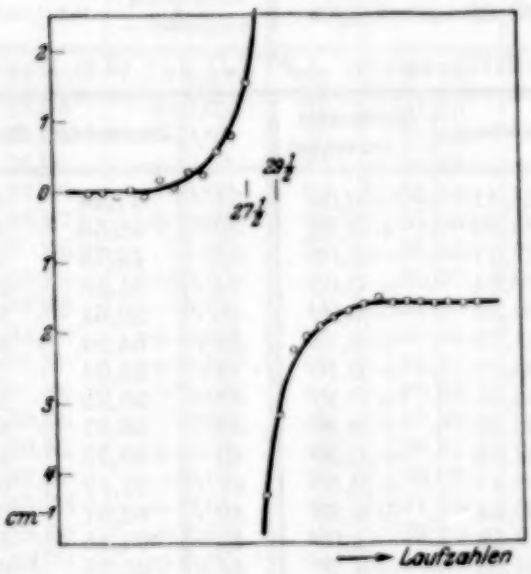



Fig. 6. Störung des unteren Terms der (3,4) Bande.

Störung zu sein, die ich ebenfalls dem unteren Term zuschreiben möchte. In den Fig. 4 bis 6 sind die Störungen als Abweichungen vom Termverlauf nach den Laufzahlen aufgezeichnet. Nach der Figur scheint der Schluß möglich, daß die zweite Störung der Bande bei 8700 Å nur durch einen besonders großen Meßfehler vorgetäuscht ist. Die genauere Untersuchung kann diesen Schluß widerlegen. Die Eliminierung der Störung als Meßfehler verfälscht den weiteren Termverlauf. Auch zeigen die Termdifferenzen den üblichen Gang einer Störung ziemlich deutlich und schließlich ist auch im Zweigverlauf eine geringe Unregelmäßigkeit bei Betrachtung unter der Lupe zu bemerken.

Die Terme wurden nach der folgenden Formel berechnet:

$$T_{\text{rot}} = B_v (J + \tfrac{1}{2})^2 - D_v (J + \tfrac{1}{2})^4.$$

Dabei gelten für die Konstanten $B_v$ und $D_v$ die folgenden Entwicklungen:

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + \tfrac{1}{2}) + \cdots$$
$$D_v = D_e + \beta_e (v + \tfrac{1}{2}) + \cdots$$

In den folgenden Tabellen sind die erhaltenen $B_v$- und $D_v$-Werte und ihre Differenzen eingetragen. Für die Termkonstanten des oberen Terms ergeben sich folgende Werte:

| Bandkante | $B_v'$ | $3\,\Delta B_v'$ | $D_v'$ | $3\,\Delta D_v'$ |
|---|---|---|---|---|
| (0, 2) 12 106,60 | 0,3369 | | $0{,}36 \cdot 10^{-6}$ | |
| 8 257,69 | | 0,0026 | | $0{,}13 \cdot 10^{-6}$ |
| (3, 4) 12 683,20 | 0,3343 | | $0{,}23 \cdot 10^{-6}$ | |
| 7 882,28 | | | | |

Im unteren Term findet man:

| Bandkante | $B_v''$ | $\Delta B_v''$ | $D_v''$ | $\Delta D_v''$ |
|---|---|---|---|---|
| (0, 2) 12 106,60 | 0,371 75 | | $0{,}43 \cdot 10^{-6}$ | |
| 8 257,69 | | 0,000 87 | | $0{,}03 \cdot 10^{-6}$ |
| (0, 3) 11 491,03 | 0,370 88 | | $0{,}40 \cdot 10^{-6}$ | |
| 8 700,03 | | 0,000 83 | | $0{,}02 \cdot 10^{-6}$ |
| (3, 4) 12 683,20 | 0,370 05 | | $0{,}38 \cdot 10^{-6}$ | |
| 7 882,28 | | | | |

Aus den erhaltenen Termkonstanten des unteren Terms ergibt sich, daß die analysierten Banden benachbarten Schwingungsniveaus angehören müssen. Mit steigender Schwingung folgen sie in der Reihenfolge 8257,

8700, 7882 aufeinander. Da das gemeinsame obere Schwingungsniveau von 8257 und 8700 schon festgestellt wurde, so ist dadurch die relative Lage der drei Banden im Kantenschema bestimmt. Wenn ich ihre absolute Lage aus dem weiter unten besprochenen Schema entnehme, so kann ich für beide Terme $B_e$ und $D_e$ berechnen. Daraus ergibt sich:

$$B'_v = 0{,}3373 - 0{,}00087\ (v' + \tfrac{1}{2}),$$
$$D'_v = 0{,}38 \cdot 10^{-6} - 0{,}04 \cdot 10^{-6}\ (v' + \tfrac{1}{2}),$$
$$B''_v = 0{,}3738 - 0{,}00085\ (v'' + \tfrac{1}{2}),$$
$$D''_v = 0{,}48 \cdot 10^{-6} - 0{,}03 \cdot 10^{-6}\ (v'' + \tfrac{1}{2}).$$

Mit den Konstanten:

$$B'_e = 0{,}3373, \qquad \alpha'_e = 0{,}00087,$$
$$D'_e = 0{,}38 \cdot 10^{-6}, \qquad \beta'_e = -0{,}04 \cdot 10^{-6},$$
$$B''_e = 0{,}3738, \qquad \alpha''_e = 0{,}00085,$$
$$D''_e = 0{,}48 \cdot 10^{-6}, \qquad \beta''_e = -0{,}03 \cdot 10^{-6}.$$

Hier erscheint mir die recht große Abnahme von $D_v$ bei wachsender Schwingung etwas merkwürdig. Man kann dafür eine Wechselwirkungsenergie verantwortlich machen, die zusätzlich in den Rotationstermen auftritt und mit wachsender Schwingung abnimmt. Eine sehr schwache $l$-Entkoppelung, also eine Wechselwirkung zwischen dem Drehimpuls des Leuchtelektrons und dem der Rotation könnte die Werte zu groß erscheinen lassen. Dem widerspricht, daß die gewöhnlich gut erfüllte Beziehung $D_e = 4\,B_e^3/\omega_e^2$ auch hier für die erhaltenen Werte von $D_e$ spricht. Immerhin scheint nicht unmöglich, daß eine schwache $l$-Entkoppelung die erhaltenen Werte der Trägheitsmomente um etwa 1% erhöht erscheinen läßt. Die berechneten Trägheitsmomente bzw. Kernabstände haben die Werte:

$$I' = 82{,}1 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{gcm^2}, \quad r' = 1{,}92 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm},$$
$$I'' = 74{,}1 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{gcm^2}, \quad r'' = 1{,}82 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}.$$

Die Termdifferenzen der vierten Bande bei 7853 Å habe ich nicht berechnet, weil mir ihre Genauigkeit zu gering erschien, sondern habe sie nur mit Werten verglichen, die aus den Termkonstanten der anderen analysierten Banden extrapoliert werden konnten, wenn nur die Stellung im Kantenschema bekannt war. Es ergibt sich innerhalb der recht großen Fehlergrenzen Übereinstimmung. Ich habe einige Fehler verfolgt, sie treten in beiden Termen bei entsprechenden Laufzahlen auf, sie sind ebenso im Zweigverlauf nachzuweisen und fallen auch mit besonders starken Überlagerungen auf der gemessenen Platte zusammen, sie dürfen also wohl

auf Meßungenauigkeit bzw. auf die oben erwähnte Mehrdeutigkeit der Zuordnung der Glieder des $P$-Zweiges zurückgeführt werden. Die gefundenen Termdifferenzen bringt Tabelle 10.

Tabelle 10. Termdifferenzen $\Delta_2 F'(J)$, $\Delta_2 F''(J)$ der (0,1) Bande bei 7853 Å.

| $J$ | $\Delta_2 F'(J)$ | | | $\Delta_2 F''(J)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet — Berechnet |
| 34 | 46,42 | 46,37 | + 0,05 | | | |
| 35 | | | | | | |
| 36 | 48,96 | 49,04 | — 0,08 | 54,39 | 54,23 | + 0,16 |
| 37 | 50,34 | 50,37 | — 0,03 | | | |
| 38 | 51,74 | 51,72 | + 0,02 | | | |
| 39 | | | | | | |
| 40 | | | | 60,06 | 60,13 | — 0,07 |
| 41 | | | | | | |
| 42 | 56,99 | 57,05 | — 0,06 | 63,03 | 63,07 | — 0,04 |
| 43 | 58,24 | 58,38 | — 0,14 | 64,68 | 64,54 | + 0,14 |
| 44 | 59,77 | 59,71 | + 0,06 | 66,05 | 66,01 | + 0,04 |
| 45 | 61,03 | 61,04 | — 0,01 | 67,49 | 67,48 | + 0,01 |
| 46 | 62,38 | 62,37 | + 0,01 | 69,01 | 68,95 | + 0,06 |
| 47 | 63,79 | 63,70 | + 0,09 | 70,22 | 70,42 | — 0,20 |
| 48 | 64,87 | 65,03 | — 0,16 | 71,78 | 71,88 | — 0,10 |
| 49 | 66,35 | 66,36 | — 0,01 | 73,20 | 73,35 | — 0,15 |
| 50 | 67,63 | 67,68 | — 0,05 | 74,69 | 74,81 | — 0,12 |
| 51 | 68 96 | 69 01 | — 0,05 | 76,61 | 76,27 | + 0,34 |
| 52 | 70,77 | 70,33 | + 0,44 | 77,39 | 77,73 | — 0,34 |
| 53 | 71,44 | 71,65 | — 0,21 | 79,13 | 79,19 | — 0,06 |
| 54 | 73,01 | 72,98 | + 0,03 | 80,45 | 80,65 | — 0,20 |
| 55 | 74,26 | 74,30 | — 0,04 | | | |

Tabelle 11. Verzeichnis der Kanten.

| | | | |
|---|---|---|---|
| (0, 0) 7484,28<br>13357,67 | (0, 1) 7852,84<br>12730,75 | (0, 2) 8257,69<br>12106,60 | (0, 3) 8700,03<br>11491,06 |
| (1, 1) 7489,80<br>13347,82 | (1, 2) 7857,77<br>12722,76 | (1, 3) (8258)<br>(12106) | (1, 4) 8699,65<br>11491,00 |
| (2, 2) 7500,65<br>13328,52 | (2, 3) 7866,26<br>12709,03 | (2, 4) 8267,00<br>12092,92 | |
| (3, 3) 7516,48<br>13300,44 | (3, 4) 7882,28<br>13683,20 | (3, 5) 8284,86<br>12066,90 | (3, 6) 8722,33<br>11461,68 |
| (4, 4) 7541,60<br>13256,13 | (4, 5) 7905,46<br>12646,01 | (4, 6) 8300,73<br>12043,83 | (4, 7) 8735,16<br>11444,85 |
| | (5, 6) 7927,79<br>12610,39 | (5, 7) 8323,40<br>12011,02 | (5, 8) 8757,16<br>11416,10 |
| | | | (6, 9) 8789,49<br>11374,10 |

Kanten-

| $v'$ \ $v''$ | 0 | | 1 | | 2 | | 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 7484,28<br>13357,67 | *626,92* | 7852,84<br>12730,75 | *624,15* | 8257,69<br>*12106,60* [1]) | *615,54* | 8700,03<br>*11491,06* [1]) | |
| | | | *617,07* | | *616,16* | | *614,94* | |
| 1 | | | 7489,80<br>13347,82 | *625,06* | 7857,77<br>12722,76 | *616,76* | (8258)<br>(12106) | *615* |
| | | | | | *605,76* | | *603,03* | |
| 2 | | | | | 7500,65<br>13328,52 | *619,49* | 7866,26<br>12709,03 | *616,06* |
| | | | | | | | *591,41* | |
| 3 | | | | | | | 7516,48<br>13300,44 | *617,24* |
| 4 | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | |

Es gelang, die gefundenen Kanten in ein Kantenschema einzuordnen. Die Einordnung war recht schwierig und führt auch zu einigen schwer verständlichen Einzelheiten. Ausgangspunkt bildeten die drei analysierten Banden in Verbindung mit der ziemlich deutlichen $\Delta v = 0$-Diagonale. Die übrigen Banden waren ziemlich schwach und deshalb zum Teil sehr schwer zu finden. Das gilt besonders von den Banden der $\Delta v = -2$-Diagonale. Auch habe ich in fast allen Diagonalen Banden gefunden, die nicht in mein Schema passen. Bei einigen von diesen Banden konnte der Zweigverlauf verfolgt werden, aus dem eindeutig hervorgeht, daß diese Banden einem anderen System angehören müssen. Immerhin ist bei sehr schwachen Banden ein Zweifel möglich, welchem System sie nun zuzuordnen sind. Die Rechtfertigung der Einordnung liegt hier in der Analyse der Feinstruktur der Banden (0, 2), (0, 3) und (3, 4), die zusammen mit der

[1]) Bei den durch kursive Schrift bezeichneten Banden ist die Rotationsstruktur analysiert.

schema.

| 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|
| 8699,65 | | | | | |
| 11491,00 | | | | | |
| *601,97* | | | | | |
| 8267,00 | | | | | |
| 12092,92 | | | | | |
| *590,28* | | | | | |
| 7882,28 | 8284,86 | 8722,33 | | | |
| *12683,20*[1]) | *616,30* 12066,90 | *605,22* 11461,68 | | | |
| *572,93* | *579,11* | *582,15* | | | |
| 7541,60 | 7905,46 | 8300,73 | 8735,16 | | |
| 13256,13 | *610,12* 12646,01 | *602,18* 12043,83 | *598,98* 11444,85 | | |
| | | *566,56* | *566,17* | | |
| | | 7927,79 | 8323,40 | 8757,16 | |
| | | 12610,39 | *599,37* 12011,02 | *594,92* 11416,10 | |
| | | | | | 8789,49 |
| | | | | | 11374,10 |

$\Delta v = 0$-Diagonale auf diese Einordnung führten. Jenseits der $\Delta v = 0$-Diagonale nach kürzeren Wellenlängen zu liegt eine vollkommen überlagerte Menge diffuser Banden, die beinahe kontinuierlich erscheint. Man kann einige wenige Banden erkennen, die teils nach Rot, teils nach Violett abschattiert sind. In dieser Menge war es nicht möglich, weitere Diagonalen meines Systems zu finden.

Ein gewisser Schönheitsfehler ist wohl auch in der ziemlich unregelmäßigen Intensitätsverteilung zu erblicken. Unregelmäßigkeiten der Intensität sind an sich bei hoher Kopplung der Schwingung mit dem Elektronensprung möglich, man wird sie aber bei SrO nicht erwarten. Besonders merkwürdig ist die Intensitätsverteilung in der $\Delta v = -1$-Diagonale, deren erste zwei Banden sehr schwach sind, während die folgenden zwei an Intensität zunehmen. Andererseits ist die (0, 1)-Bande diejenige, die teilweise analysiert werden konnte, und deren Termdifferenzen innerhalb der Fehlergrenzen die Einordnung rechtfertigen, so daß sich darauf wohl

kein Einwand gegen das Schema stützen könnte. Die in der Diagonale folgenden zwei Banden konnten nicht analysiert werden, da sie bei den allein intensiven höheren Laufzahlen völlig von anderen Banden überdeckt werden. Man könnte bei der ziemlich großen Intensitätsverschiedenheit an eine Überdeckung verschiedener Systeme denken. Eine Möglichkeit, die nicht eindeutig widerlegt werden konnte, da das Vorhandensein nicht eingeordneter Banden in Betracht gezogen werden mußte. Vielleicht kann die Einordnung der oben erwähnten Banden in ein System endgültige Klarheit bringen.

Aus dem Kantenschema ergibt sich zusammenfassend die folgende Kantenformel:

$$\begin{aligned} \nu = 13358{,}16 &+ 628{,}45\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 6{,}25\,(v' + \tfrac{1}{2})^2, \\ &- 633{,}12\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 2{,}35\,(v'' + \tfrac{1}{2}) \end{aligned}$$

mit den Konstanten:

$$\begin{aligned} \omega_e' &= 628{,}45\ \text{cm}^{-1}, & \omega_e'' &= 633{,}14\ \text{cm}^{-1}, \\ \omega_e' x_e' &= 6{,}25\ \text{cm}^{-1}, & \omega_e'' x_e'' &= 2{,}35\ \text{cm}^{-1}, \\ \nu_0 &= 13358{,}16\ \text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Nullinie der (00)-Bande:

$$\nu_0^{(00)} = 13354{,}78\ \text{cm}^{-1}.$$

Der Schwingungsverlauf des unteren Terms zeigt gewisse Unregelmäßigkeiten, die ich mit den zahlreichen Störungen des unteren Terms der Rotationsstruktur in Verbindung bringen möchte. Es müssen mehrere Potentialkurven sich mit der des unteren Terms schneiden, vielleicht sind einer Kombination eines dieser Terme mit dem oberen Term des analysierten Systems die gefundenen und nicht eingeordneten Kanten zugehörig.

Den Isotopieeffekt habe ich trotz der günstigen Mengenverhältnisse (1 : 4,4) nicht finden können, da die Isotopieaufspaltung so gering ist, daß die schwächere Isotopiekante noch in das unaufgelöste Gebiet der stärkeren hineinfällt. Der Isotopieeffekt könnte nur die Auflösung an der Kante herabgesetzt haben. Ebenso war es der vielfachen Überlagerungen wegen nicht möglich, den Intensitätsverlauf in den Zweigen zu verfolgen. Das Maximum liegt bei ziemlich hohen Laufzahlen, bei denen es in allen drei analysierten Banden nur einzelne Linien gibt, die nicht mit einer anderen zusammenfallen.

Aus den Schwingungsquanten eine Dissoziationsarbeit extrapolieren zu wollen, scheint gewagt, besonders da keine rein homöopolare Bindung als sicher angenommen werden kann. Ich habe deshalb darauf verzichtet.

Nachdem die Spektren von CaO und SrO eine weitgehende Analogie zeigten, schien es gerechtfertigt, beim BaO entsprechende Verhältnisse zu erwarten. Ich habe deshalb das Spektrum des BaO im gleichen Spektralgebiet untersucht. Es wurde auch hier mit salzgefüllten Kohleelektroden gearbeitet. Die Halogenide und das Nitrat emittierten das gleiche Spektrum, das aus einer verwirrenden Fülle diffuser Linien besteht, die einen beinahe kontinuierlichen Untergrund bilden. Um den Träger des Spektrums eindeutig festzustellen, habe ich BaO in der Eisenoxydperle des Eisenbogens gelöst und auf diese Weise wieder das gleiche Spektrum erhalten, das ich deshalb dem BaO zuschreiben möchte. Querbach schreibt in ihrer Arbeit von einem Chloridspektrum, das wohl mit dem hier beschriebenen identisch ist. Das Spektrum erstreckt sich von etwa 7200 Å bis zu der Grenze des mir zugänglichen Bereiches. Man könnte Parallelen ziehen mit dem obenerwähnten SrO-Spektrum bei etwa 7000 Å, das einen durchaus ähnlichen Eindruck macht. Das von mir gesuchte System könnte dann im weiteren Ultrarot liegen oder auch durch das gefundene Spektrum überlagert sein. Entsprechende Untersuchungen anzustellen war mir wegen der Empfindlichkeitsabnahme der Platten in diesem Gebiet nicht möglich.

Die gefundenen Resultate der vorliegenden Untersuchung sind in verschiedener Hinsicht bedeutungsvoll. Die Trägheitsmomente und Kernabstände haben durchaus die Größe, die erwartet werden konnte. Die Kernabstände der Erdalkalioxyde wachsen, soweit sie bekannt sind, mit steigender Ordnungszahl der Erdalkalien monoton an in ähnlicher Weise, wie man es von den Hydriden kennt. Das Kantenschema bietet weniger Anhalt zum Vergleich. R. Mecke[1]) hat schon ein Bandensystem des SrO, das im Blauen liegt, in ein Kantenschema einordnen können und findet eine Kantenformel:

$$\nu = 24770 + 519\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 3\,(v' + \tfrac{1}{2})^2,$$
$$- 651{,}19\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 3{,}9\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2.$$

Dieses System hat also mit dem analysierten keinen Term gemeinsam. Vielleicht könnte einer der noch unbekannten Terme, die in den Störungen sich kundtun, diesem System zugeordnet werden. Hier müßten also weitere Untersuchungen endgültige Klarheit bringen.

Ähnlich steht es wohl mit der Kenntnis der Terme. Dem $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang entspricht ebenfalls ein $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang bei CaO, es sind in beiden Fällen offenbar entsprechende Terme. Beim MgO liegen keine

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927; R. Mecke u. M. Guillery, Phys. ZS. **28**, 514, 1927.

Analysen vor, die über die Terme Aufschluß geben könnten. Bei BeO konnte ein Bandensystem ebenfalls einem $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang zugeordnet werden, man wird aber wohl nicht annehmen dürfen, daß es sich auch hier um die entsprechenden Terme handelt. Wenn weitere Untersuchungen den Grundterm von SrO lieferten, dann könnten daraus Schlüsse auf den Bindungscharakter gezogen werden, wie man es im Falle des BeO getan hat.

Es sind also noch nicht alle Fragen beantwortet, die uns das Spektrum des SrO stellt, es ist aber wohl ein Anfang gegeben, der neben den Kenntnissen, die er von SrO liefert, auch die Grundlage zur Klärung des Termaufbaues abgeben kann und dadurch für die Frage der chemischen Bindung bedeutungsvoll werden kann.

Ich danke Herrn Dr. P. H. Brodersen für die Anregung zu dieser Arbeit, für seinen Rat und die Förderung, die er ihr immer zukommen ließ, und für seine Hilfe bei den Aufnahmen. Herrn Professor B. Gudden bin ich Dank schuldig für die Bereitstellung der Mittel und für das Interesse, das er dem Fortschreiten der Arbeit widmete. Die Mittel verdanken wir vor allem dem Nürnberger Sonderfond des Erlanger Univertitätsbundes und der Firma Siemens-Reiniger-Veifa.

# Zur geometrischen Elektronenoptik des axialsymmetrischen elektromagnetischen Feldes.

Von **Walter Glaser** in Prag.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Februar 1933.)

Mit Hilfe einer früher angegebenen Formel für den Brechungsexponenten des allgemeinen elektromagnetischen Feldes werden die Differentialgleichungen für Elektronenstrahlen im axialsymmetrischen Felde hergeleitet und diejenigen für achsennahe Strahlen durch eine rasch konvergierende Entwicklung allgemein integriert. Es werden Formeln für den Verlauf von elektrischem und magnetischem Feld angegeben, die vorgeschriebenen Bahnen der Elektronen entsprechen. Es wird die exakte Formel für Brennweite und Brechkraft einer elektronenoptischen Linse, die aus elektrischem und magnetischem Feld und Raumladung besteht, für den Fall eines endlich ausgedehnten Feldes angegeben und für die unendlich dünne elektromagnetische Linse Bedingungen hergeleitet, die man durch entsprechende Kombination von elektrischem und magnetischem Feld erfüllen muß, damit das System aberrationsfrei und frei von Bildzerdrehung ist. Es wird schließlich gezeigt, daß der Strahlenverlauf im axialsymmetrischen Feld aufgefaßt werden kann als optischer Strahlengang in einem isotropen Medium, dessen Brechungsexponent angegeben wird. Hieraus folgt, daß die Bildfehler der elektronenoptischen axialsymmetrischen Instrumente qualitativ die gleichen sind wie in der geometrischen Optik, also aus Aberration, Koma, Bildwölbung, Astigmatismus und Verzeichnung bestehen. Dazu kommt noch als spezieller Bildfehler des elektromagnetischen Feldes die Bildzerdrehung.

*§ 1. Die Differentialgleichungen der Elektronenstrahlen im axial-symmetrischen Feld.* In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß sich die Elektronenbewegung in einem vorgegebenen elektromagnetischen Feld auffassen läßt als optischer Strahlengang in einem inhomogenen, anisotropen Medium, für dessen Brechungsexponent wir eine Formel angegeben haben. Bedeutet $\Phi$ das skalare, $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential, wird ferner mit $\eta$ die reziproke spezifische Ladung des Elektrons also $1/\eta = e/m$ bezeichnet und ist schließlich $V_0$ die Röhrenspannung an der Betriebsröhre, so ist dieser Brechungsexponent $\mu$ durch

$$\mu = \sqrt{(V_0 - V)\,(V_0 + 2\,\eta\,c^2 - V)} + (\mathfrak{A}\,\mathfrak{s}) \tag{1}$$

gegeben. $\mathfrak{s}$ bedeutet hierin den Einheitsvektor in der Strahlrichtung. Wir setzen im weiteren

$$\mu_0 = \sqrt{(V_0 - V)\,(V_0 + 2\,\eta\,c^2 - V)}, \tag{2}$$

schreiben also den Brechungsindex $\mu$ in der Form

$$\mu = \mu_0 + (\mathfrak{A}\mathfrak{s}). \tag{3}$$

[1]) Walter Glaser, ZS. f. Phys. **80**, 451, 1933; zitiert als „o. A. I".

Für den dem Medium $\mu$ zugeordneten Normalvektor $\mathfrak{n}$ ergab sich die Formel

$$\mathfrak{n} = \mu_0 \mathfrak{s} + \mathfrak{A}. \tag{4}$$

Sieht man von der durch die Relativitätstheorie geforderten Massenvariabilität ab, so erhält (2) wegen der für die klassische Mechanik gültigen Beziehung $V_0 - V \ll 2\,\eta c^2$ die Gestalt

$$\mu = \sqrt{2\,\eta\,(V_0 - V)} + \frac{1}{c}\,(\mathfrak{A}\,\mathfrak{s}), \tag{2a}$$

da ein konstanter Faktor vor $\mu$ auf den Bahnverlauf keinen Einfluß hat.

Die abgeleiteten Beziehungen wollen wir nun auf den Fall eines axialsymmetrischen Feldes, der ja in den üblichen elektronenoptischen Anordnungen zumeist vorliegt, anwenden. Wir führen Zylinderkoordinaten $r$, $\varphi$, $z$ ein mit $z$ als Symmetrieachse des Feldes. Das axialsymmetrische Feld definieren wir dadurch, daß in ihm sowohl elektrischer wie magnetischer Feldvektor immer in einer durch die Symmetrieachse gelegten Ebene liegen sollen und daß sie vom Azimut $\varphi$ unabhängig sind. In jeder Ebene durch die Symmetrieachse herrscht also die gleiche Feldverteilung. Aus der Beziehung

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \Phi \quad \text{und} \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A} \tag{5}$$

überlegt man sich leicht, daß dann $\Phi$ und $\mathfrak{A}$ Funktionen bloß von $r$ und $z$ sein dürfen und daß von $\mathfrak{A}$ nur die Zirkulationskomponente $A_\varphi$ von Null verschieden sein darf. Man hat also

$$\Phi = \Phi\,(r, z),\ A_r = A_z = 0,\ A_\varphi = A\,(r, z), \tag{6}$$

wenn wir mit $A$ den Absolutwert von $\mathfrak{A}$ bezeichnen. Da $\mathfrak{s}$ durch

$$\mathfrak{s} \equiv \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}s},\ r\,\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}s},\ \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}s} \tag{7}$$

gegeben ist, erhält man aus (1) für den Brechungsexponenten

$$\mu = \mu_0\,(r, z) + r\,\dot{\varphi}\,A\,(r z). \tag{8}$$

Setzen wir

$$F = \mu_0 \sqrt{\dot{r}^2 + r^2\,\dot{\varphi}^2 + \dot{z}^2} + r\,\dot{\varphi}\,A, \tag{9}$$

so lassen sich die aus dem Fermatschen Prinzip entspringenden Eulerschen Gleichungen, die Differentialgleichungen der Elektronenbahnen in der Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}\mathfrak{n}}{\mathrm{d}s} = \nabla F \tag{10}$$

schreiben, wobei das Zeichen $\nabla$ den symbolischen Vektor $\frac{\partial}{\partial r}, \frac{\partial}{r\,\partial \varphi}, \frac{\partial}{\partial z}$ bedeutet. Da $F$ von $\varphi$ unabhängig ist, ergibt die zweite Komponente der Gleichung (10) unmittelbar

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{n}_\varphi}{\mathrm{d}\,s} = 0 \quad \text{oder} \quad \mathfrak{n}_\varphi = \text{const.} \tag{11}$$

Die Zirkularkomponente der Wellennormale ist also im axialsymmetrischen Feld konstant. Aus (9) folgt für $\mathfrak{n}_\varphi$ der Wert[1])

$$\mathfrak{n}_\varphi = \mu_0 r^2 \dot{\varphi} + rA = \text{const.}$$

$r\dot{\varphi}$ ist die Zirkulationskomponente der Geschwindigkeit. Fordern wir, was vom physikalischen Standpunkt nahegelegt wird, daß diese Komponente im vom Magnetfeld freien Raume verschwinde, so ergibt sich für diese Konstante der Wert Null. Wir haben also die Beziehung

$$\mu_0 r\,\dot{\varphi} + A = 0 \tag{12}$$

und die Wellennormale liegt gleichfalls in Ebenen durch die Achse und ist unabhängig vom Azimut $\varphi$. Wir können also sagen, daß auch die Wellenfortpflanzung im axialsymmetrischen Feld ein axialsymmetrischer Vorgang ist. (Zum Unterschied von der Strahlfortpflanzung!) Die Gleichungen für die erste und dritte Komponente von (10) lassen sich dann mit Hilfe von (12) in der Form schreiben

$$\left.\begin{aligned} 2\mu_0 \frac{d}{\mathrm{d}\,s}\left(\mu_0 \frac{\mathrm{d}\,r}{\mathrm{d}\,s}\right) &= \frac{\partial\,(\mu_0^2 - A^2)}{\partial\,r}, \\ 2\mu_0 \frac{d}{\mathrm{d}\,s}\left(\mu_0 \frac{\mathrm{d}\,z}{\mathrm{d}\,s}\right) &= \frac{\partial\,(\mu_0^2 - A^2)}{\partial\,r}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Dies sind in Verbindung mit (15) die Differentialgleichungen der Elektronenstrahlen im axialsymmetrisch-elektromagnetischen Felde. Multipliziert man die erste Gleichung mit $\mathrm{d}r$, die zweite mit $\mathrm{d}z$, addiert und integriert, so erhält man

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,r}{\mathrm{d}\,s}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\,z}{\mathrm{d}\,s}\right)^2 = \frac{\mu_0^2 - A^2}{\mu_0^2}. \tag{14}$$

Einfacher noch ergibt sich diese Gleichung aus der Tatsache, daß $\mathfrak{s}$ Einheitsvektor ist, also

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,r}{\mathrm{d}\,s}\right)^2 + r^2\left(\frac{\mathrm{d}\,\varphi}{\mathrm{d}\,s}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}\,z}{\mathrm{d}\,s}\right)^2 = 1.$$

[1]) Der Vektor $\mathfrak{n}$ ist definiert durch $\mathfrak{n} \equiv \frac{\partial F}{\partial \dot{r}}, \frac{\partial F}{\partial \dot{\varphi}}, \frac{\partial F}{\partial \dot{z}}$.

Setzt man hierin für $r\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}s}$ seinen Wert aus (12) ein, so erhält man gerade (14). Bezeichnen wir das Linienelement in der $r$—$z$-Ebene mit $d\sigma$, setzen also

$$d\sigma^2 = dr^2 + dz^2 \tag{15}$$

so läßt sich (14) auch in der Gestalt

$$\mathrm{d}\sigma^2 = \left(1 - \frac{A^2}{\mu_0^2}\right)\mathrm{d}s^2 \tag{16}$$

schreiben; das Linienelement $d\sigma$ geht also aus dem räumlichen Linienelement $ds$ durch die Streckung mit dem Streckungsfaktor $\frac{1}{\mu_0}\sqrt{\mu_0^2 - A^2}$ hervor. Wegen (16) hat man die Beziehung

$$\mu_0 \frac{d}{\mathrm{d}s} = \sqrt{\mu_0^2 - A^2}\,\frac{d}{\mathrm{d}\sigma}, \tag{17}$$

die uns gestattet, jede Differentiation nach $s$ durch eine solche nach $\sigma$ zu ersetzen. Hiermit erhalten die Differentialgleichungen (13) für die Elektronenstrahlen die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} 2\sqrt{\mu_0^2 - A^2}\,\frac{d}{\mathrm{d}\sigma}\left(\sqrt{\mu_0^2 - A^2}\,\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\sigma}\right) &= \frac{\partial(\mu_0^2 - A^2)}{\partial r}, \\ 2\sqrt{\mu_0^2 - A^2}\,\frac{d}{\mathrm{d}\sigma}\left(\sqrt{\mu_0^2 - A^2}\,\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\sigma}\right) &= \frac{\partial(\mu_0^2 - A^2)}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Setzen wir noch für die gegebene Funktion der Feldgrößen $\sqrt{\mu_0^2 - A^2}$, von der allein der Strahlenverlauf abhängt

$$m(r, z) = \sqrt{\mu_0^2 - A^2}, \tag{19}$$

so können wir die Gleichungen (18) auch in der Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{\mathrm{d}\sigma}\left(m\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\sigma}\right) &= \frac{\partial m}{\partial r}, \\ \frac{d}{\mathrm{d}\sigma}\left(m\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\sigma}\right) &= \frac{\partial m}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

schreiben.

Dies sind also die endgültigen Differentialgleichungen der Elektronenstrahlen im axialsymmetrisch-elektromagnetischen Felde, mit denen wir uns im folgenden beschäftigen werden.

*§ 2. Die isotrope Wellengeschwindigkeit der Elektronenstrahlen.* In „o. A. I" haben wir für die Wellengeschwindigkeit $\omega$ des Elektronenstrahles den folgenden Ausdruck gefunden

$$\frac{c}{\omega} = (\bar{n}\,\mathfrak{A}) + \sqrt{(\bar{n}\,\mathfrak{A}\,r) - \mathfrak{A}^2 r^2 + \mu_0^2}. \tag{21}$$

Da in unserem Falle wegen $A_r = A_z = 0$, $\mathfrak{n}_\varphi = 0$, $(\bar{\mathfrak{n}}\mathfrak{A}) = 0$ ist, ergibt sich hierfür der Ausdruck

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\mu_0^2 - A^2}}. \tag{22}$$

Zum Unterschiede von der „Strahlgeschwindigkeit" $v$, $c/v = \mu = \mu_0 + r\dot{\varphi}A$, ist also die Wellengeschwindigkeit $\omega$ unabhängig von der Richtung, sie ist allein eine Funktion des Ortes, sie ist isotrop. Das ist durch die besondere Wahl der Integrationskonstanten $\mathfrak{n}_\varphi$ in (14) bedingt, die der Anfangsbedingung entspricht, daß die Zirkulationskomponente der Geschwindigkeit im vom Magnetfeld freien Raume ($H = 0$, $\to \mathfrak{A} = 0$) Null sein soll. Voraussetzung ist hierzu, daß der Elektronenstrahl auch in einem, wenn auch nur sehr kurzem Raumgebiet verläuft, in dem das Magnetfeld Null ist. Man darf also nicht etwa schon die emittierende Kathode in ein Magnetfeld einbetten. Die besprochene Bedingung ist damit identisch, daß die Wellennormale beständig in einer $r$—$z$-Ebene liegt. Da in einem isotropen Medium mit dem Brechungsexponenten $m$ zwischen $\mathfrak{n}$ und $\mathfrak{s}$ die Beziehung

$$\mathfrak{n} = m\mathfrak{s}$$

besteht, also

$$c/\omega = m,$$

würde der isotrope Brechungsexponent, der der Formel (22) entspricht, durch

$$m = \sqrt{\mu_0^2 - A^2}$$

gegeben sein.

*§ 3. Angabe eines isotropen Brechungsexponenten, durch den der Strahlengang im axialsymmetrischen Feld bestimmt ist.* Tatsächlich lassen sich die Gleichungen (20) auffassen als die Differentialgleichungen der Strahlen in einem isotropen Medium mit dem Brechungsexponenten $m(r, z)$. Sie sind nämlich nichts anderes als die Euler-Lagrangeschen Gleichungen, die entsprechend dem Fermatschen Prinzip dem Integral

$$S = \int m \, \mathrm{d}\sigma \tag{23}$$

einen Minimalwert erteilten. Sie bestimmen $r$ als Funktion von $z$, wenn man sich etwa die Lösung $z = z(\sigma)$ nach $\sigma$ aufgelöst und in die Funktion $r = r(\sigma)$ eingesetzt denkt. Man kann die „isotropen" Strahlen $r = r(z)$ als Kurven in festen Ebenen durch die $z$-Achse auffassen, aus denen man den Elektronenstrahl dadurch erhält, daß man sich in jedem Achsenpunkt $z$ die Ordinate $r = r(z)$ um einen Winkel $\varphi(z)$ aus der festen Ebene heraus-

gedreht denkt. Dieser Winkel ist durch Gleichung (12) bestimmt. Wenn die ebene Kurve $r = r(z)$ aus den Gleichungen (20) gefunden ist, erhält man diesen Winkel durch Einsetzen dieser Lösung in (12) durch eine bloße Quadratur. Um direkt die Differentialgleichung zu erhalten, die $r$ als Funktion von $z$ definiert und durch Elimination des Parameters $\sigma$ aus den beiden Gleichungen (20) hervorgeht, bedenken wir, daß die beiden Gleichungen (20) wie gesagt die Bedingungen für ein Extremum des Integrals (23) also auch für das Integral

$$S = \int m \sqrt{1 + \left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2}\, \mathrm{d}z \tag{24}$$

darstellen. (24) ist ja nur eine andere Schreibweise von (23); als die hierzu gehörige Eulersche Gleichung findet man aber sofort

$$m \frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} = \left[\frac{\partial m}{\partial r} - \frac{\partial m}{\partial z}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right]\left[1 + \left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2\right]. \tag{25}$$

Diese Gleichung definiert in Verbindung mit (12) den Verlauf der Elektronenstrahlen im elektromagnetischen Felde. Sie entspricht dem Strahlengang in einem isotropen Medium $m(r, z)$, dem außerdem durch die Wirkung des Magnetfeldes eine Strahlendrehung überlagert ist. Diese Tatsache wird für die späteren Entwicklungen, besonders für die Bildfehlertheorie von besonderer Wichtigkeit sein.

*§ 4. Berechnung des Brechungsexponenten $m(rz)$ im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde.* Um die Funktion $m(r, z)$ berechnen zu können, müssen wir zuerst die Feldpotentiale $\Phi$ und $\mathfrak{A}$ für den axialsymmetrischen Fall kennen. Sehen wir vom magnetischen Eigenfeld des Elektronenstrahles ab, so folgt aus der Bedingung $\mathrm{rot}\,\mathfrak{H} = 0$ für $\mathfrak{A}$ die Gleichung

$$\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A} = 0. \tag{26}$$

In Zylinderkoordinaten und angewendet auf unseren Fall $A_r = A_z = 0$ $A_\varphi = A$ schreibt sich (26) in der Gestalt

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial (rA)}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = 0. \tag{27}$$

Setzt man für $A(r, z)$ eine nach Potenzen von $r$ fortschreitende Reihe an, so findet man unmittelbar aus der Gl. (27) die Lösung[1])

$$A = \frac{r}{2} H(z) - \frac{r^3}{2^2 4} H''(z) + \frac{r^5}{2^2 4^2 6} H^{(\mathrm{IV})}(z) - \cdots \tag{28}$$

[1]) S. H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 978, 1926.

Dabei ist $H(z)$ eine willkürliche, längs der Symmetrieachse vorgegebene Funktion von $z$. Aus der Gleichung

$$\mathfrak{H} = \text{rot}\,\mathfrak{A}$$

ergibt sich für die $z$-Komponente $\mathfrak{H}z$ von $\mathfrak{H}$ der folgende Ausdruck:

$$\mathfrak{H}z\,(r,z) = H(z) - \frac{r^2}{2^2}H''(z) + \frac{r^4}{2^2\,4^2}H^{IV}(z) - \cdots \tag{29}$$

Die Funktion $H(z)$ ist somit die willkürlich längs der $z$-Achse vorgeschriebene $z$-Komponente $\mathfrak{H}z\,(o,z)$ der magnetischen Feldstärke.

Um das elektrische Potential $\Phi$ zu berechnen, gehen wir von der Poissonschen Gleichung aus:

$$\Delta\Phi = -4\pi\varrho. \tag{30}$$

Wir nehmen an, daß die vorhandene Raumladung $\varrho(r,z)$ symmetrisch um die Achse verteilt sei, daß also für $\varrho$ eine Entwicklung mit lauter geradzahligen Potenzen von $r$ gilt, etwa

$$4\pi\varrho = \varrho_0(z) + \varrho_2(z)\,r^2 + \varrho_4(z)\,r^4 + \ldots \tag{31}$$

Die Raumladung $\varrho$ wird man im besonderen entsprechend den dem Problem angepaßten Bedingungen zu berechnen haben, z. B. nach den v. Laueschen Methoden[1]). Wir kommen darauf später zurück. Gl. (29) schreibt sich in Zylinderkoordinaten

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2\Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} = -4\pi\varrho. \tag{32}$$

Setzt man für $\Phi$ eine Reihe nach $r$ mit von $z$ abhängigen Koeffizienten an, führt sie in (32) ein und vergleicht beiderseits mit Rücksicht auf (30) gleich hohe Potenzen von $r$, so erhält man

$$\Phi = V(z) - \frac{r^2}{2}V_1(z) + \frac{r^4}{4}V_2(z) - \cdots. \tag{33}$$

wobei

$$V_1 = \tfrac{1}{2}(V'' + \varrho_0), \quad V_2 = (V^{IV} + \varrho_0'' - 4\varrho_2) \tag{34}$$

gesetzt ist. Wieder ist hier $V(z)$ die willkürlich vorgegebene Potentialfunktion längs der Achse und $\varrho_0(z)$ bedeutet die Verteilung der Raumladung gleichfalls entlang der Symmetrieachse. Mit den gefundenen Formeln können wir nun die Funktion $m = \sqrt{(V_0 - \Phi)(V_0 + 2\eta c^2 - \Phi) - A^2}$

[1]) M. v. Laue, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 204, 1918.

berechnen. Man findet so schließlich, wenn man die hierzu geforderten Operationen ausführt und bis zu Gliedern 4. Ordnung entwickelt

$$m^2 = \mu_0^2 - A^2 = n^2 + \frac{r^2}{2}\alpha_2 - \frac{r^4}{4}\alpha_4 + \ldots, \tag{35}$$

wobei $n, \alpha_2, \alpha_4$ folgende Funktionen von $z$ bedeuten: $n(z)$ ist der Brechungsexponent $m(rz)$ an der Achse, also $m(oz)$ und durch

$$n(z) = \sqrt{(V_0 - V)\,(V_0 + 2\eta c^2 - V)} \tag{36}$$

gegeben.

$$\alpha_2 = (V_0 + \eta c^2 - V)\,(V'' + \varrho_0) - \tfrac{1}{2} H^2 \tag{37}$$

$$\alpha_4 = \tfrac{1}{8}\left[(V_0 + \eta c^2 - V)\,(V^{\mathrm{IV}} + \varrho_0'' - 4\varrho_2) - 2\,(V'' + \varrho_0)^2\right] - \tfrac{1}{4} H H''. \tag{38}$$

Für $m = \sqrt{\mu_0^2 - A^2}$ ergibt sich aus (38)

$$m = n(z) + \frac{r^2}{2}\alpha - \frac{r^4}{4}\beta + \ldots \tag{39}$$

mit

$$\alpha = \frac{\alpha_2}{2n}, \quad \beta = \frac{1}{8n^3}(\alpha_2^2 + 4n^3\alpha_4). \tag{40}$$

$\alpha$ und $\beta$ sind somit als gegebene Funktionen von $z$ zu betrachten.

*§ 5. Die Differentialgleichung für achsennahe Strahlen.* Setzen wir die im vorigen Paragraphen bestimmte Funktion $m(r, z)$ aus (39) in Gl. (25) für die Elektronenstrahlen ein, so erhalten wir

$$\left[n + \frac{r^2}{2}\alpha - \frac{r^4}{4}\beta + \cdots\right]\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2}$$

$$= \left[r(\alpha - r^2\beta + \cdots) - \left(n' + \frac{r^2}{2}\alpha' - \frac{r^4}{4}\beta' + \cdots\right)\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right]\left[1 + \left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2\right]. \tag{41}$$

Für das weitere kommen hauptsächlich zwei Vereinfachungen in Betracht. Erstens man beschränkt sich auf Strahlen mit flachem Verlauf, d. h. es soll die Bahntangente immer mit der Achse einen kleinen Winkel einschließen, derart, daß wir $\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2$ gegenüber 1 als unendlich kleine Größe betrachten können. Mit

$$\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2 \ll 1 \tag{42}$$

erhält man also aus (41) für „flache" Strahlen

$$\left(n + \frac{r^2}{2}\alpha - \frac{r^4}{4}\beta + \cdots\right)\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} + \left(n' + \frac{r^2}{2}\alpha' - \frac{r^4}{4}\beta' + \cdots\right)\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}$$

$$= r(\alpha - r^2\beta + \cdots). \tag{43}$$

Allgemein kann man für flache Strahlen wegen $\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2 \sim 0$ schreiben

$$m\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} + \frac{\partial m}{\partial z}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z} = \frac{\partial m}{\partial r}$$

oder, wieder wegen $\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2 \sim 0$,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(m\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right) = \frac{\partial m}{\partial r}. \tag{44}$$

Statt (43) können wir also auch schreiben

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left[\left(n + \frac{r^2}{2}\alpha - \frac{r^4}{4}\beta + \cdots\right)\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right] = r(\alpha - r^2\beta + \cdots). \tag{45}$$

Wir kommen hierauf später zurück.

Die zweite Näherung, die wir einführen, ist, daß wir uns auf achsennahe Strahlen beschränken. Dabei ist ein achsennaher Strahl dadurch charakterisiert, daß für ihn alle höheren Potenzen von $r$ gegenüber der ersten als unendlich kleine Größen höherer Ordnung angesehen werden. Die Differentialgleichung für achsennahe Strahlen lautet somit

$$n\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} = \left[r\alpha - n'\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right]\left[1 + \left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2\right] \tag{46}$$

und diejenige für „flache achsennahe" Strahlen ergibt sich zu

$$n\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} + n'\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z} = r\alpha \tag{47}$$

oder

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(n\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right) = \frac{r}{2}\frac{\alpha_2}{n}. \tag{48}$$

Hierin bedeuten $n(z)$ und $\alpha_2(z)$ die in (36) und (37) definierten Funktionen von $z$.

Die Differentialgleichung (48) ist von sehr einfachem Typus. Sie ist ein selbstadjungierter linearer Differentialausdruck zweiter Ordnung. Gerade diese spielen in der mathematischen Physik, z. B. bei den sogenannten Sturm-Liouvilleschen Eigenwertproblemen, eine hervorragende Rolle. Über die Lösungsmethoden und Eigenschaften möge man in den bekannten Lehrbüchern[1]) nachlesen. Wir werden in § 10 mittels der Methode der sukzessiven Aproximation, die allgemeine Lösung in Form einer sehr gut konvergierenden Entwicklung, deren einzelne Terme durch bloße Quadraturen

[1]) Frank-Mises, Bd. I, S. 298, 299, 353—557; E. Madelung, S. 77—83.

bestimmt werden, angeben. Hier möge nur noch eine allbekannte Umformung einer derartigen Differentialgleichung angeführt werden, die uns einige physikalische Schlüsse gestattet. Man kann (48) auch in der Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} + \frac{\mathrm{d}\lg n}{\mathrm{d}z}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z} = \frac{\alpha_2}{2n^2} r \tag{49}$$

schreiben. Setzt man

$$r = e^{-\frac{1}{2}\int_{z_0}^{z} \mathrm{d}\lg n} \cdot y, \tag{50}$$

also

$$r = [(V_0 - V)\,(V_0 + 2\eta c^2 - V)]^{-1/4} \cdot y, \tag{51}$$

so erhält die Gl. (49) die einfache Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}z^2} + \sigma(z)\, y = 0 \tag{52}$$

mit

$$\sigma = -\frac{1}{2}\left(\frac{n'}{n}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{n'}{n}\right)' - \frac{\alpha_2}{2n^2} \tag{53}$$

Die Ausrechnung liefert für $\sigma$

$$\sigma = \frac{3}{4}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\lg n\right]^2 + \frac{H^2}{4n^2} + \frac{V'^2 - (V_0 + \eta c^2 - V)\,\varrho_0}{2n^2}. \tag{54}$$

Vernachlässigt man Relativitätskorrekturen und Raumladung $\varrho_0$, so ergibt sich für (51) (vom konstanten Faktor $\frac{1}{\sqrt{2\eta c^2}}$ kann man bei $y$ absehen)

$$r = (V_0 - V)^{-1/4} \cdot y \tag{55}$$

und für $y$ die Gleichung (52) mit

$$\sigma = \frac{3}{16}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\lg (V_0 - V)\right]^2 + \frac{1}{8\eta c^2}\frac{H^2}{V_0 - V}. \tag{56}$$

Wie man aus (56) erkennt, ist diese Funktion $\sigma(z)$ für $H = 0$ oder $H \neq 0$ und $V < V_0$ beständig positiv und aus (52) ergibt sich daher, daß $y''/y$ immer $\leqq 0$ ist, d. h. daß die Kurve $y = y(z)$ konkav ist. Wenn sie einmal die Achse im Punkte $z = z$ schneidet, so tritt dies somit sicher noch in einem weiteren Punkte $z = z_1$ ein. Das Gleiche gilt natürlich wegen (55) auch für $r = r(z)$. Da alle Lösungen, die in $z = z_0$ verschwinden, aus $r = r(z)$ durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor hervorgehen, heißt dies, daß alle Strahlen, die durch den Achsenpunkt $z_0$ gehen, sich wieder in einem Achsenpunkt $z_1$ vereinigen, die Punkte $z_0$ und $z_1$ somit

scharf aufeinander abgebildet werden. Zweitens folgt hieraus, daß es unmöglich ist, mit einer elektronenoptischen Anordnung zu erreichen, daß sie auf achsennahe Strahlen als Zerstreuungslinse wirkt, wenn $H = 0$ oder $V < V_0$ ist

*§ 6. Bilddrehung und „Bildzerdrehung".* Nach dem Vorhergehenden entspricht also der Verlauf der Elektronenstrahlen in einem axialsymmetrischen Felde dem Strahlengang in einem isotropen Medium mit dem Brechungsexponenten $m$, dem außerdem noch eine gewisse, durch Gl. (12) gegebene Strahlendrehung überlagert ist. Betrachten wir ein kleines achsensenkrechtes Linienelement $\mathrm{d}l$ an der Achse. Von seinem Fußpunkte möge der Strahl $r_2(z)$, von seinem oberen Ende mögen die beiden Strahlen $r_1(z)$ und $r_3(z)$ ausgehen. Da die Differentialgleichung (48) für achsennahe Strahlen eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung ist, so gibt es zwei unabhängige Lösungen $r_1(z)$ und $r_2(z)$, ein sogenanntes Fundamentalsystem, aus dem sich alle anderen Lösungen linear kombinieren, z. B.

$$r_3 = c_1 r_1 + c_2 r_2. \tag{57}$$

Da durch das obere Ende von $\mathrm{d}l$ die beiden Strahlen $r_1(z)$ und $r_3(z)$ gehen sollen, müssen wir wegen $r_1 = r_3$ $c_1 = 1$ wählen. $c_2$ ist dabei beliebig und bei variablem $c_2$ stellt somit $r_3$ die ganze Schar der durch das eine Ende von $\mathrm{d}l$ gehenden Elektronenstrahlen dar. Schneidet $r_2$ die Achse wieder im Punkte $P_1(z_1)$ (vgl. § 5), so gilt wegen des Verschwindens von $r_2(z)$ in diesem Punkte auch hier $r_1 = r_3$ unabhängig vom Werte der Konstanten $c_2$, d. h. auch die vom oberen Ende ausgehenden Strahlen vereinigen sich wieder, und zwar in einem zum selben $z$-Werte gehörigen Punkte. Die Abbildung von achsennahen Objekten ist demnach eine scharfe. Dies gilt aber vorläufig nur für die Strahlen in der festen Ebene $E_0$ und nicht für die tatsächlichen Elektronenstrahlen. Diese erleiden außerdem noch eine Drehung, für die wir aus (12) nach (17) finden,

$$\mathrm{d}\varphi = -\frac{A}{r}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\sqrt{\mu_0^2 - A^2}}. \tag{58}$$

Also

$$\varphi(z) = -\int_{z_0}^{z} \frac{A}{r}\sqrt{\frac{1+r'^2}{\mu_0^2 - A^2}}\,\mathrm{d}z, \quad r' = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}. \tag{59}$$

Wie wir aus dieser Formel erkennen, ist die Drehung $\varphi(z)$ zwischen zwei Punkten $z_0$ und $z_1$ auch von dem diese beiden Punkte verbindenden Strahl

$r = r(z)$ abhängig. Da für achsennahe Strahlen ($r^2 \sim 0$), also $A/r$ nach (28) $= \frac{1}{2} H(z)$ ist, und die Wurzel unter dem Integralzeichen den Wert $1/n(z)$ annimmt, ergibt sich für achsennahe Strahlen die Drehung zu

$$\varphi(z) = -\frac{1}{2}\int_{z_0}^{z} \frac{H(z)}{n(z)}\,\mathrm{d}z, \tag{60}$$

wobei $n(z)$ durch (35) gegeben ist.

Diese hängt also nur von der $z$-Koordinate des Bildpunktes und nicht mehr vom Verlauf der abbildenden Elektronenstrahlen ab. Da nun in der Ebene $E_0$ scharfe Abbildung besteht und der tatsächliche Bildpunkt aus dem Bildpunkt in der Ebene $E_0$ durch eine bloße von den abbildenden Strahlen unabhängige Drehung (60) hervorgeht, ist auch die allgemeine Abbildung durch Elektronenstrahlen eine scharfe. Im ganzen hat jedoch das Objekt $\mathrm{d}l$ eine Drehung erfahren, die durch (60) gegeben ist und die wir mit *Bilddrehung* bezeichnen. Da für nicht achsennahe Strahlen diese Drehung auch vom Verlauf der Abbildungsstrahlen abhängt, schneiden sich Strahlen, die durch denselben Objektpunkt gehen, nicht mehr im gleichen Bildpunkt, da sie ja verschiedene Drehung erlitten haben. Wir haben es hier mit einem spezifischen Bildfehler des magnetischen Feldes zu tun, und wir wollen ihn zum Unterschiede von der bei achsennahen Strahlen auftretenden Bilddrehung mit dem vielleicht etwas gekünstelt klingenden Ausdruck *„Bildzerdrehung"* bezeichnen. Seine Größe läßt sich aus (59) abschätzen und man wird ihn durch entsprechende Abblendung der Randstrahlen zu verkleinern trachten.

*§ 7. Die Gültigkeit der Gaußschen Dioptrik für achsennahe Strahlen.* Sieht man von der „Bilddrehung" ab, so ist die Gültigkeit der Gaußschen Dioptrik für die erste Näherung evident, wenn man bedenkt, daß man es mit einem axialsymmetrischen Variationsproblem einer isotropen Funktion $m(r, z)$ zu tun hat. Das Eikonal enthält also nur Glieder gerader Ordnung und die Brunsschen Abbildungsgleichungen ergeben gerade, angewandt auf die Glieder zweiter Ordnung, die Gaußsche Dioptrik. Wir wollen diese Methode in einer später erscheinenden Arbeit bei der Herleitung der Bildfehler, die ja bekanntlich durch die Koeffizienten der Glieder vierter Ordnung in der Entwicklung des Eikonals gegeben sind, benutzen und somit auf diesem mehr systematischen Wege die Resultate dieses und der §§ 9 und 10 entwickeln. Hier wollen wir gewisse Folgerungen für die Gaußsche Dioptrik[1]) direkt aus der Tatsache ziehen, daß die Gleichungen

[1]) Wegen der hier verwendeten Begriffe der geometrischen Optik sei ein für allemal auf das ausgezeichnete Buch von M. Born, Optik, Berlin 1933 verwiesen.

für achsennahe Elektronenstrahlen selbstadjungierte Differentialausdrücke sind, was ebenfalls seine Wurzel darin hat, daß sie aus einem Variationsprinzip entspringen. Betrachtet man zwei unabhängige Lösungen $r_1(z)$ und $r_2(z)$ von (48), also ein sogenanntes Fundamentalsystem, so folgt aus

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(n\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}z}\right) &= \frac{\alpha_2}{2}r_1, \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(n\frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}z}\right) &= \frac{\alpha_2}{2}r_2, \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

die Beziehung

$$r_2\frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}z} - r_1\frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}z} = \frac{c_{12}}{n(z)}, \tag{62}$$

wie man unmittelbar erkennt, wenn man die erste Gleichung mit $r_2$, die zweite mit $r_1$ multipliziert und die beiden so erhaltenen Ausdrücke voneinander subtrahiert und integriert. Hieraus folgt z. B. die bekannte Tatsache, daß man die zweite Lösung $r_2(z)$ für unsere Elektronenstrahlen durch eine bloße Quadratur erhalten kann, wenn eine einzige Lösung $r_1(z)$ bekannt ist. (62) ist ja bei gegebenem $r_1(z)$ als lineare Differentialgleichung erster Ordnung für $r_2(z)$ aufzufassen, welche sich bekanntlich durch Quadraturen lösen lassen.

Wir betrachten als „Objektraum" denjenigen Raumteil, der vor dem Einflußgebiet des elektromagnetischen Feldes liegt. Dieses wollen wir uns zwischen zwei achsensenkrechte Ebenen, die beiden „Scheitelebenen" $E_0$ und $E_1$ eingeschlossen denken. Im feldfreien Objektraum sei der Wert des Brechungsexponenten $n_0$. Unter „Bildraum" verstehen wir das feldfreie Gebiet mit dem konstanten Brechungsexponenten $n_1$ hinter der zweiten Scheitelebene $E_1$. Mit $F_0$ bezeichnen wir den vorderen Brennpunkt unseres optischen Systemes, dessen $z$-Koordinate $\zeta_0$ sei. Analog sei $F_1$, der hintere Brennpunkt mit der $z$-Koordinate $\zeta_1$. Der Beweis dafür, daß ein Punktepaar mit den optischen Brennpunktseigenschaften existiert, folgt aus § 6. Die beiden Lösungen $r_1$ und $r_2$ von (62) mögen nun ein Paar „Hauptstrahlen" darstellen, d. h. der Strahl $r_1(z)$ sei im Objektraum parallel der Achse in der Entfernung $a_0$, und er gehe im Bildraum durch den Brennpunkt $F_1$. Der Strahl $r_2(z)$ soll sich dagegen umgekehrt verhalten, er soll im Objektraum durch den Brennpunkt $F_0$ gehen und im Bildraum in der Entfernung $a_1$ achsenparallel verlaufen.

Es sei also im Objektraum

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= a_0, & \frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}z} &= 0, \\ r_2 &= -(z-\xi_0)\operatorname{tg}\omega_0, & \frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}z} &= -\operatorname{tg}\omega_0. \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

Im Bildraum dagegen gelte

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= (z-\xi_1)\operatorname{tg}\omega_1, & \frac{dr_1}{dz} &= \operatorname{tg}\omega_1, \\ r_2 &= a_1, & \frac{dr_2}{dz} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Setzt man (63) in die Relation (62) ein, so erhält man für die zu den beiden „Hauptstrahlen" gehörige Konstante $c_{12}$

$$a_0 \operatorname{tg}\omega_0 = \frac{c_{12}}{n_0}, \tag{65}$$

andererseits kann man diese Konstante auch aus dem Strahlenverlauf (64) der beiden Hauptstrahlen im Bildraum erhalten. (62) ergibt

$$a_1 \operatorname{tg}\omega_1 = \frac{c_{12}}{n_1}. \tag{66}$$

Aus (65) und (66) erhält man durch Elimination von $c_{12}$ die Beziehung

$$n_0 \frac{\operatorname{tg}\omega_0}{a_1} = n_1 \frac{\operatorname{tg}\omega_1}{a_0}. \tag{67}$$

Nun ist aber, wie aus der Figur ersichtlich ist, vordere und hintere Brennweite unserer „Linse" gegeben durch

$$\frac{1}{f_0} = -\frac{\operatorname{tg}\omega_0}{a_1}, \quad \frac{1}{f_1} = +\frac{\operatorname{tg}\omega_1}{a_0} \tag{68}$$

und zwischen diesen Größen besteht somit nach (67) die Beziehung

$$n_0 f_1 = -n_1 f_0. \tag{69}$$

Dies ist eine bekannte Formel der geometrischen Optik.

Diejenigen konjugierten Punkte, für die die Angularvergrößerung, gleich 1 ist, heißt man bekanntlich die Knotenpunkte des optischen Systemes. Wir wollen sie mit $K_0$ und $K_1$ bezeichnen und ihre Koordinaten seien $\eta_0$ bzw. $\eta_1$. Der durch sie gehende Lichtstrahl hat demnach in Objekt- und Bildraum dieselbe Richtung. Dieser Strahl sei im Objektraum durch

$$r_3 = -(z-\eta_0)\operatorname{tg} u, \quad \frac{dr_3}{dz} = -\operatorname{tg} u \tag{70}$$

im Bildraum durch

$$r_3 = (z-\eta_1)\operatorname{tg} u, \quad \frac{dr_3}{dz} = \operatorname{tg} u \tag{71}$$

gegeben. Für die Konstante $c_{13}$ ergibt sich daher aus (62) im Objektraum die Beziehung

$$a_0 \operatorname{tg} u = \frac{c_{13}}{n_0}. \tag{72}$$

Im Bildraum erhält man hierfür

$$(\xi_1 - \eta_1)\,\mathrm{tg}\,u\,\mathrm{tg}\,\omega_1 = \frac{c_{13}}{n_1} \tag{73}$$

oder mit Rücksicht auf (72) und (69) die Gleichung

$$(\xi_1 - \eta_1) = \frac{n_0}{n_1} f_1 = -f_0. \tag{74}$$

Diese Gleichung besagt, daß der hintere Knotenpunkt vom hinteren Brennpunkt um die vordere Brennweite entfernt ist. Analog findet man durch dieselbe Überlegung, angewandt auf die beiden Strahlen $r_2$ und $r_3(z)$, die Relation

$$(\xi_0 - \eta_0) = -f_0 \frac{n_1}{n_0} = f_1, \tag{75}$$

welche besagt, daß die Entfernung des vorderen Brennpunktes vom vorderen Knotenpunkt gleich der hinteren Brennweite ist. Nun betrachten wir die

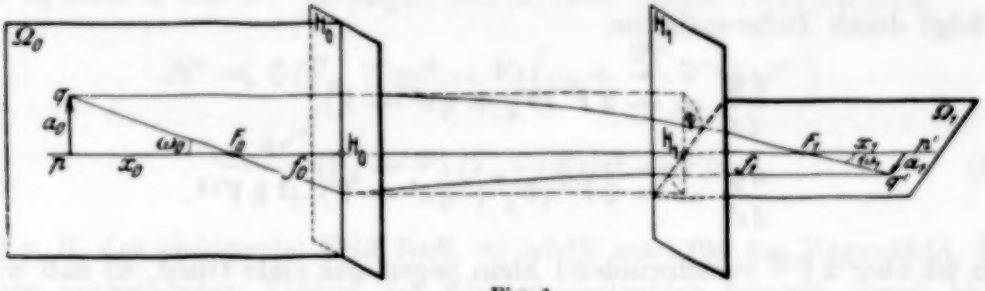



Fig. 1.

Abbildung eines unendlich kleinen achsensenkrechten Objektes durch die beiden Hauptstrahlen $r_1(z)$ und $r_2(z)$. Ist $x_0$ die Entfernung des Objektes vom vorderen Brennpunkt $F_0$, $x_1$ die Entfernung des Bildes vom hinteren Brennpunkt $F_1$, so gilt

$$x_0 = -\frac{a_0}{\mathrm{tg}\,\omega_0},$$

$$x_1 = +\frac{a_1}{\mathrm{tg}\,\omega_1},$$

also

$$x_0 x_1 = -\frac{a_0 a_1}{\mathrm{tg}\,\omega_0 \cdot \mathrm{tg}\,\omega_1}. \tag{76}$$

Wegen (68) folgt hieraus

$$x_0 x_1 = f_0 f_1, \tag{77}$$

die bekannte Abbildungsgleichung der geometrischen Optik. Führt man in ihr die „Gegenstandsweite" $a$, die Entfernung vom Hauptpunkte $H_0$ ein,

setzt also $a = x_0 + f_0$ und analog für die „Bildweite" $b = x_1 + f_1$, so ergibt sich für (77) mit Rücksicht auf (69)

$$\frac{n_0}{a} - \frac{n_1}{b} = \frac{1}{f_0}, \tag{78}$$

eine Gestalt, in der man die Abbildungsgleichung meist geschrieben findet. Für $n_0$ und $n_1$ hat man dabei, wenn $z_0$ ein Punkt des Objektraumes, $z_1$ ein Punkt im Bildraum ist, die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} n_0 &= \sqrt{(V_0 - V(z_0))\,(V_0 + 2\eta c^2 - V(z_0))}, \\ n_1 &= \sqrt{(V_0 - V(z_1))\,(V_0 + 2\eta c^2 - V(z_0))}. \end{aligned}\right\} \tag{79}$$

*§ 8. Berechnung des elektrischen Potentiales und der magnetischen Feldstärke, die einem vorgeschriebenen Verlauf der achsennahen Strahlen entsprechen.* Setzen wir

$$\varphi(z) = n^2 = (V_0 - V)\,(V_0 + 2\eta c^2 - V), \tag{80}$$

so folgt durch Differentiation

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z} = -2V'(V_0 + \eta c^2 - V),$$

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z^2} = -2V''(V_0 + \eta c^2 - V) + 2V'^2.$$

Nun ist aber $2V'^2$ verschwindend klein gegen das erste Glied, so daß wir von ihm absehen können. Vernachlässigen wir außerdem die Raumladung, so können wir für die in (37) definierte Funktion $\alpha_2(z)$ schreiben

$$\alpha_2 = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z^2} - \frac{1}{2}H^2. \tag{81}$$

Die Differentialgleichung (47) für achsennahe Strahlen kann man mit Benutzung der Funktion $\varphi$ auch in die Form bringen

$$\varphi\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\cdot\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z} = \frac{r}{2}\alpha_2. \tag{82}$$

Setzen wir hier für $\alpha_2$ seinen Wert aus (83) ein, so erhalten wir

$$\varphi\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z} = \frac{r}{4}\left(\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}z^2} - H^2\right)$$

oder als Differentialgleichung für $\varphi$ geschrieben, den Ausdruck

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}z^2} - 2\frac{r'}{r}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z} - 4\frac{r''}{r}\varphi = \frac{1}{r}H^2. \tag{83}$$

Dies ist, bei gegebenem Strahlenverlauf $r = r(z)$ und vorgegebenem Magnetfeld $H$, eine Differentialgleichung für die Funktion $\varphi = (V_0 - V)(V_0 + 2\eta c^2 - V)$. Hat man eine Lösung $\varphi(z)$ von (83) gefunden, so bestimmt sich daraus das gesuchte Potential $V(z)$ zu

$$V = V_0 - \eta c^2 + \sqrt{\eta^2 c^4 + \varphi}. \tag{84}$$

Man kann die Gl. (83) auch noch anders auffassen. Ist nämlich $V(z)$ vorgegeben und hat man ein Magnetfeld $H(z)$ so zu bestimmen, daß es im Verein mit $V(z)$ einen vorgeschriebenen Verlauf der Elektronenstrahlen ergeben soll, so bestimmt sich dieses gesuchte $H(z)$ aus

$$H^2 = r\frac{d^2\varphi}{dz^2} - 2r'\frac{d\varphi}{dz} - 4r''\varphi, \tag{85}$$

wobei wieder für die gegebene Funktion $\varphi$ der Ausdruck (80) gesetzt ist. Die letzte Aufgabe kann man auch direkt ohne jede Vernachlässigung und auch bei vorhandener Raumladung lösen, wenn man (47) mit dem Werte (37) für $\alpha_2$ nach $H$ auflöst. Es ergibt sich so nach einiger Vereinfachung

$$H^2 = 2(V_0 + \eta c^2 - V)\left(\varrho_0 + \frac{2r'}{r}V' + V''\right) - \frac{4r''}{r}(V_0 - V)(V_0 - 2\eta c^2 - V). \tag{86}$$

Ist z. B. das elektrische Feld Null, so erhält man für das Magnetfeld, das einen vorgegebenen Verlauf der Elektronenstrahlen bewirkt, durch bloße Differentiation der Bahnkurve den Ausdruck

$$H^2 = 2(V_0 + \eta c^2)\varrho_0 - \frac{4r''}{r}V_0(V_0 + 2\eta c^2). \tag{87}$$

Sieht man von Raumladung und Relativitätskorrektur ab, so ergibt sich

$$H^2 = -\frac{8\eta c^2 V_0}{r}\frac{d^2r}{dz^2}. \tag{88}$$

Hieraus folgt z. B., daß $r''/r$ beständig negativ sein muß, daß man also nur einen konkaven Strahlenverlauf vorschreiben kann, oder, mit anderen Worten, daß ein magnetisches Feld immer nur als Sammellinse und niemals als Zerstreuungslinse wirken kann.

*§ 9. Brennweite und Brechkraft eines axialsymmetrischen elektromagnetischen Feldes von kurzem Einflußgebiet (unendlich dünne elektronenoptische Linse).* Um die Brennweite herzuleiten, gehen wir aus von Fig. 1. Wir

erkennen aus ihr, daß wir vordere und hintere Brennweite $f_1$ bzw. $f_0$ der Linse durch die Formeln

$$\frac{1}{f_0} = -\frac{\operatorname{tg}\omega_0}{r_0}, \quad \frac{1}{f_1} = -\frac{\operatorname{tg}\omega_1}{r_0} \tag{89}$$

definieren können, wenn $r_0$ den Achsenabstand und $\omega_1$ den Winkel unseres Hauptstrahles durch $F_1$ bedeutet. Da wir von der Voraussetzung ausgehen, daß das Einflußgebiet des Feldes kurz ist, der Abstand der beiden Scheitelebenen $E_0$ und $E_1$ also klein ist, können wir voraussetzen, daß sich während der Zeit, in der der Elektronenstrahl das Gebiet zwischen den Hauptebenen, also die unendlich dünne Linse passiert, $r_0$ nicht merklich geändert hat ($r_0 = a_0 = a_1$). Der Strahlengang innerhalb der Linse wird also durch die Differentialgleichung (47)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(n\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right) = \frac{r_0}{2n}\alpha_2 \tag{90}$$

in der wir im besonderen $r = r_0$ gesetzt haben, bestimmt. Nun gilt in jedem Punkte $z$ innerhalb der beiden Scheitelebenen $E_0$ und $E_1$

$$\operatorname{tg}\varphi = -\operatorname{tg}\alpha, \tag{91}$$

wobei $\operatorname{tg}\alpha$ durch

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z} = \operatorname{tg}\alpha \tag{92}$$

gegeben ist. Mit diesen Relationen folgt aus (90) durch Integration zwischen den beiden Ebenen $E_0$ und $E_1$, da in $E_0$ $\operatorname{tg}\varphi$ verschwindet,

$$\frac{\operatorname{tg}\omega_1}{r_0} = -\frac{1}{n(z_1)}\int_a^b \frac{\alpha_2\,\mathrm{d}z}{2n}. \tag{93}$$

Formel (89) ergibt schließlich für die hintere Brennweite $f_1$ den Ausdruck

$$f_1 = -\frac{2n_1}{\int_a^b \frac{\alpha_2\,\mathrm{d}z}{2n}}. \tag{94}$$

Analog erhält man für die vordere Brennweite den Ausdruck

$$f_0 = \frac{2n_0}{\int_a^b \frac{\alpha_2\,\mathrm{d}z}{n}}. \tag{95}$$

Aus diesen beiden Gl. folgt unmittelbar die schon früher hergeleitete Formel $f_0 n_1 = -f_1 n_0$. Setzt man für $n$ und $\alpha_2$ ihre Werte aus (36) bzw. (37) ein, so ergeben sich für die Brennweiten als Funktion von elektrischem Potential $V$, von Raumladung $\varrho_0$ und von magnetischem Feld $H$ mit Berücksichtigung der Relativitätskorrekturen die endgültigen Ausdrücke

$$f_0 = \frac{2\sqrt{(V_0 - V_{z_0})(V_0 + 2\eta c^2 - V_{z_0})}}{\int_a^b \frac{(V_0 + \eta c^2 - V)(V'' + \varrho_0) - \frac{1}{2}H^2}{\sqrt{(V_0 - V)(V_0 + 2\eta c^2 - V)}}\,\mathrm{d}z}, \tag{96}$$

und für die vordere Brennweite $f_1$ analog

$$f_1 = -\frac{2\sqrt{(V_0 - V_1)(V_0 + 2\eta c^2 - V_1)}}{\int_a^b \frac{(V_0 + \eta c^2 - V)(V'' + \varrho_0) - \frac{1}{2}H^2}{\sqrt{(V_0 - V)(V_0 + 2\eta c^2 - V)}}\,\mathrm{d}z}, \tag{97}$$

wobei $V(z_0)$ und $V_1 = V(z_1)$ die Werte der konstanten Potentiale in einem Punkte des Objekt- bzw. Bildraumes bedeuteten. Setzt man Magnetfeld $H(z)$ und Raumladung $\varrho_0 = 0$ gleich Null und vernachlässigt man außerdem die relativistischen Einflüsse, so erhält man

$$f_1 = -\frac{4\sqrt{V_0 - V}}{\int_{z_0}^{z_1} \frac{V''\,\mathrm{d}z}{\sqrt{V_0 - V}}}, \tag{98}$$

eine Formel, die im Prinzip zuerst von Johannson angegeben wurde. Ist andererseits $V = \varrho_0 = 0$, so erhält man

$$f = 4V_0(V_0 + 2\eta c^2)\left[\int_{z_0}^{z_1} H^2(z)\,\mathrm{d}z\right]^{-1}, \tag{99}$$

die bekannte Formel, die die Brennweite in Funktion des magnetischen Feldes an der Achse darstellt.

Die eben hergeleiteten Formeln kann man auch auf folgende Weise[1]) erhalten. Wir gehen aus von der Definition der Brechkraft einer optischen Anordnung

$$D = \frac{n_1}{f_1} = -\frac{n_0}{f_0}. \tag{100}$$

[1]) Vgl. A. Gullstrand, Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar **43**, 24, 1908, Nr. 2.

Nun findet man sehr leicht aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz, daß die Brechkraft einer Kugelfläche mit dem Radius $\varrho$, wenn außerhalb der Brechungsexponent mit $n_1$, innerhalb der Kugelfläche mit $n_2$ bezeichnet wird, gegeben ist durch $D = \frac{n_2 - n_1}{\varrho}$. Hat man also eine unendlich dünne Kugelschicht, innerhalb deren sich der Brechungsexponent um den infinitesimalen Betrag $\mathrm{d}n$ ändert, so ist ihre Brechkraft gegeben durch

$$D = \frac{\mathrm{d}n}{\varrho}. \tag{101}$$

Wir betrachten nun die Flächen konstanten Brechungsexponentens $m(rz) = \text{const}$. Nach Gullstrand bezeichnet man sie auch als „Isoindexialflächen". Indem wir diese Flächen in ihrem Schnitt mit der $z$-Achse durch die Krümmungskugel ersetzen, können wir für die Brechkraft im Punkte $z$ schreiben

$$D(z) = \frac{\mathrm{d}n}{\varrho}, \tag{102}$$

wobei $\varrho$ der aus $m(r, z) = \sqrt{\mu_0^2 - A^2} = \text{const}$ im Punkte $z$, $r = 0$ zu berechnende Krümmungsradius der Krümmungskugel ist. Da $m(rz)$ durch (39) gegeben ist, erhält man nach der bekannten Formel

$$\varrho = -\frac{\left[\left(\frac{\partial m}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial m}{\partial r}\right)^2\right]^{3/2}}{\frac{\partial^2 m}{\partial z^2}\left(\frac{\partial m}{\partial r}\right)^2 - 2\frac{\partial^2 m}{\partial r \partial z}\frac{\partial m}{\partial r}\frac{\partial m}{\partial z} + \frac{\partial^2 m}{\partial r^2}\left(\frac{\partial m}{\partial z}\right)^2}, \tag{103}$$

$$\varrho = -\frac{2n}{\alpha_2}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z}, \tag{104}$$

also für die Brechkraft $D(z)$ der Schicht von der Dicke $\mathrm{d}z$ den Ausdruck

$$D(z) = -\frac{\alpha_2}{2n}\,\mathrm{d}z. \tag{105}$$

Vernachlässigt man die Entfernungen zwischen den einzelnen „brechenden" Flächen $m(r, z) = \text{const}$ (unendlich dünne „Linse"), so ergibt sich hieraus die gesamte Brechkraft einfach als Summe der Einzelbrechkräfte, und man erhält durch Integration von (105) den Ausdruck

$$D = -\frac{1}{2}\int_a^b \frac{\alpha_2\,\mathrm{d}z}{n}, \tag{106}$$

also in Verbindung mit (100) wiederum die Formeln für die Brennweite des Feldes, wie sie in (97), (96) angegeben sind.

*§ 10. Erweiterung der Formeln für Brechkraft und Brennweiten auf „endliche Linsendicke" und allgemeine Integration der Differentialgleichung für achsennahe Strahlen.* Im vorigen Paragraphen haben wir so gerechnet, als ob die Brechkraft eines zusammengesetzten optischen Systemes gleich der Summe der Brechkräfte der Einzelsysteme wäre. Dies gilt jedoch nur dann, wenn die Entfernung der Hauptpunkte zweier aufeinanderfolgender Systeme Null ist. Im allgemeinen gilt für die gesamte Brechkraft $D_{12}$ des aus zwei einzelnen brechenden Systemen mit den Brechkräften bzw. $D_1$ und $D_2$ bestehenden optischen Systemes die Formel

$$D_{12} = D_1 + D_2 - \frac{d}{n_{12}} D_1 D_2, \tag{107}$$

wo $d$ der Abstand des vorderen zu $D_2$ gehörigen Hauptpunktes $H_2$ vom hinteren zu $D_1$ gehörigen Hauptpunkte $H_1$ bedeutet. Ferner gilt für den Abstand $h_{12}$ des vorderen zum zusammengesetzten System $D_{12}$ gehörigen Hauptpunktes $H_{12}$ vom hinteren zu $D_1$ gehörigen Hauptpunkte $H_1'$ der Ausdruck

$$h_{12} = \frac{n_{01}}{n_{12}} \frac{D_2}{D_{12}} d. \tag{108}$$

Bei einer einzelnen brechenden Fläche fallen bekanntlich beide Hauptpunkte mit dem Achsenschnittpunkt der brechenden Fläche zusammen. Unser optisches Medium $m(r, z)$ können wir nun auffassen als ein zusammengesetztes System von unendlich vielen brechenden Flächen $m(r, z) = \text{const}$, deren Scheitelabstand, d. i. die Entfernung der Schnittpunkte mit der Achse, wir mit $\Delta z$ bezeichnen wollen. Wir bilden die Gesamtbrechkraft dieser unendlich vielen Flächen und gehen schließlich zur Grenze für unendlich kleinen Flächenabstand $\Delta z$ über. Indem[1]) wir Formel (107) für die Brechkraft eines aus zwei Einzelsystemen zusammengesetzten Systemes $\nu$-mal anwenden, derart, daß wir immer sukzessive eine brechende Fläche in der Entfernung $\Delta z$ vom Scheitel der letzten zum System hinzufügen und die höheren Potenzen von $\Delta z$ gegenüber der ersten vernachlässigen, erhalten wir schließlich für Brechkraft $D_{12} \ldots \nu$ und Entfernung $h_0 \ldots \nu$ des hinteren Hauptpunktes von $D_{1,2} \ldots \nu$ von der letzten brechenden Einzelfläche die Formeln

$$D_{0\,1\ldots\nu} = \sum_0^\nu D_i - \Delta z \sum_{j=0}^{\nu-1} \left( \frac{1}{n_{jj+1}} \sum_{i=0}^{j} D_i \sum_{i=j+1}^{\nu} D_i \right), \tag{109}$$

$$h'_{0\,1\ldots\nu} = -\frac{n_{\nu\,\nu+\nu}}{D_{0\ldots\nu}} \Delta z \sum_{j=0}^{\nu-1} \left( \frac{1}{n_{jj+1}} \sum_{i=0}^{j} D_i \right). \tag{110}$$

[1]) Vgl. hierzu die inzwischen erschienene Arbeit von J. Picht, Ann. d. Phys. **15**, 926ff., 1933, in der die Formeln (109) und (110) hergeleitet werden.

Geht man zur Grenze für unendlich kleines $\Delta z$ über, so tritt an Stelle des Index $i$ die kontinuierliche Variable $z$, und für unendlich kleine Einzelbrechkräfte $D_i = D(z)\,\mathrm{d}z$ ergeben sich somit durch diesen Grenzübergang aus den Summen (109) und (110) die Integrale

$$D = \int_a^b D(z)\,\mathrm{d}z - \int_a^b \frac{\mathrm{d}z}{n(z)} \left\{ \int_a^z D(\xi)\,\mathrm{d}\xi \int_z^b D(\xi)\,\mathrm{d}\xi \right\}, \tag{111}$$

$$h' = -\frac{n}{D} \int_a^b \frac{\mathrm{d}z}{n(z)} \int_a^z D(\xi)\,\mathrm{d}\xi. \tag{112}$$

Setzt man noch für $D(z)\,\mathrm{d}z$ aus (106) ein, so ergibt sich demnach für die Brechkraft des axialsymmetrischen Feldes der Ausdruck

$$D = -\frac{1}{2} \int_a^b \frac{\alpha_2(z)\,\mathrm{d}z}{n(z)} - \frac{1}{4} \int_a^b \frac{\mathrm{d}z}{n(z)} \left\{ \int_a^z \frac{\alpha_2(\xi)\,\mathrm{d}\xi}{n(\xi)} \int_z^b \frac{\alpha_2(\xi)\,\mathrm{d}\xi}{n(\xi)} \right\}, \tag{113}$$

worin $n(z)$ und $\alpha_2(z)$ die in (35) bzw. (36) definierten Funktionen von $z$ bedeuten. Für den Abstand $h$ des hinteren Hauptpunktes vom Punkte $b$ ergibt sich nach (114)

$$h' = -\frac{n_1}{2D} \int_a^b \frac{\mathrm{d}z}{n(z)} \int_a^z \frac{\alpha_2(\xi)\,\mathrm{d}\xi}{n(\xi)}. \tag{114}$$

Den Abstand des vorderen Hauptpunktes $H_1$ vom Punkte $a$ im Objektraum erhält man

$$h = +\frac{n_0}{2D} \int_a^b \frac{\mathrm{d}z}{n(z)} \int_z^b \frac{\alpha_2(\xi)\,\mathrm{d}\xi}{n(\xi)}, \tag{115}$$

und schließlich für vordere und rückwärtige Brennweite, gemessen von vorderer bzw. hinterer Scheitelebene nach (100) die Ausdrücke

$$f_0 = -\frac{n_0}{D}, \tag{116}$$

$$f_1 = +\frac{n_1}{D}. \tag{117}$$

Doch auch diese Ausdrücke sind noch nicht exakt. Wir wollten sie nur deshalb anführen, um zu zeigen, wie auch rein optische Formeln und Schlußweisen Verwendung finden können. Wir wollen sogleich daran

gehen, die exakte Formel für die Brennweite einer elektronenoptischen Linse von endlicher Dicke zu berechnen. Wir werden so in der Lage sein, den Grad der Annäherung mit der Formel (113) gilt zu beurteilen. Es wird sich zeigen, daß sie die zweite Näherung einer aproximativen Lösung der Aufgabe ist, von der dann (96) die erste Näherung darstellt. Wir gehen wieder aus von der Differentialgleichung (47)

$$\frac{d}{dz}\left(n\frac{dr}{dz}\right) = \frac{r}{2n}\alpha_2 \tag{47}$$

für achsennahe, flache Elektronenstrahlen. Wir wollen

$$\frac{\alpha_2}{2n} = \lambda\sigma(z) \tag{118}$$

setzen, worin $\lambda$ einen Parameter bedeuten soll. Er hat hier nur formale Bedeutung und dient dazu, den Rechnungsgang übersichtlicher zu gestalten. Er wird jedoch später bei der Besprechung des Raumladungseinflusses auch physikalische Bedeutung als Entwicklungsparameter erhalten. Gleichung (47) schreibt sich hiermit

$$\frac{d}{dz}\left(n\frac{dr}{dz}\right) = \lambda\sigma(z)\cdot r. \tag{119}$$

Durch Lösung dieser Gleichung, mittels sukzessiver Approximation (die rechte Seite kann man gleichsam als kleine Störung mit dem Störungsparameter $\lambda$ auffassen) würden wir für $r$ eine Potenzreihe in $\lambda$ erhalten. Wir machen daher für die Lösung $r = r(z)$, die samt ihrer ersten Ableitung im Punkte $z = a$ verschwinden soll, von vornherein den Ansatz

$$r = r_0(1 + \lambda\varphi_1 + \lambda^2\varphi_2 + \lambda^3\varphi_3 + \ldots) \tag{120}$$

(Entwicklung der Lösung in eine Reihe nach dem Störungsparameter). Indem wir mit dem Ansatz (120) in die Differentialgleichung (119) eingehen und gleich hohe Potenzen von $\lambda$ beiderseits vergleichen, ergeben sich für die Funktionen $\varphi_n$ die rekursiven Beziehungen

$$\frac{d}{dz}\left(n\frac{d\varphi_n}{dz}\right) = \sigma\varphi_{n-1}. \tag{121}$$

Hieraus erhält man durch Integration

$$\varphi_n = \int_a^z \frac{d\xi_2}{n}\int_a^{\xi_2}\sigma(\xi_1)\varphi_{n-1}\,d\xi_1. \tag{122}$$

Es läßt sich somit jede folgende Funktion $\varphi_n(z)$ in der Reihe (120) aus der vorhergehenden durch bloße Integration bestimmen. Da $\varphi_0 = 1$ ist, so hat man demnach für die Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$, die Formeln

$$\varphi_0 = 1, \quad \varphi_1 = \int_a^z \frac{\mathrm{d}\,\xi_2}{n} \int_a^{\xi_2} \sigma\,\mathrm{d}\,\xi_1,$$

$$\varphi_2 = \int_a^z \frac{\mathrm{d}\,\xi_4}{n} \int_a^{\xi_4} \sigma\,\mathrm{d}\,\xi_3 \int_a^{\xi_2} \frac{\mathrm{d}\,\xi_2}{n} \int_a^{\xi_2} \sigma\,\mathrm{d}\,\xi_1 \ldots \text{ usw.}, \tag{123}$$

indem man immer von $\varphi_{n-1}$ zu $\varphi_n$ mittels Formel (122) weiterschreitet. Die Ableitung der Kurve (120) ist durch

$$r' = r_0 \lambda\,(\varphi_1' + \lambda\,\varphi_2' + \lambda^2 \varphi_3' + \ldots) \tag{124}$$

gegeben, wobei die Funktionen $\varphi_1'$, $\varphi_2'$, ... usw. gegeben sind durch die Ausdrücke

$$\varphi_1 = \frac{1}{n} \int_a^z \sigma\,\mathrm{d}\,\xi, \quad \varphi_2 = \frac{1}{n} \int_a^z \sigma\,\mathrm{d}\,\xi_3 \int_a^{\xi_3} \frac{\mathrm{d}\,\xi_2}{n} \int_a^{\xi_2} \sigma\,\mathrm{d}\,\xi_1. \tag{125}$$

Da im Punkte $z = a$ alle $\varphi_n$ mitsamt ihren Ableitungen $\varphi_n'$ verschwinden, ist

$$r = r_0\,(1 + \lambda\,\varphi_0 + \lambda^2 \varphi_2 + \ldots)$$

jene Lösung, die im Punkte $z = a$ den Wert $r_0$ annimmt und deren Ableitung hier verschwindet. Der Elektronenstrahl verläuft somit im Punkte $z = a$ in der Entfernung $r_0$ parallel der Achse. Wir können ihn also als den in die Scheitelebene durch $a$ eintretenden Hauptstrahl auffassen. Durch den Punkt $b$ legen wir wie früher die zweite Scheitelebene. Hinter ihr soll also der Strahlenverlauf schon geradlinig erfolgen. Für die Entfernung $f_1$ des hinteren Brennpunktes $F_1$ vom Scheitelpunkt $z = b$, die hintere Brennweite, erhalten wir dann genau wie früher wegen (89) und (92) die Beziehung

$$\frac{1}{f_1} = -\frac{r'(b)}{r(b)} = -\frac{\lambda\,(\varphi_1' + \lambda\,\varphi_2' + \lambda^2 \varphi_3' + \cdots)}{1 + \lambda\,\varphi_1 + \lambda^2 \varphi_2 + \cdots}, \tag{126}$$

in der die Koeffizienten $\varphi_1$, $\varphi_2$ als die bestimmten Integrale von $a$ bis $b$ aus der Rekursionsformel

$$\varphi_n = \int_a^b \frac{\mathrm{d}\,z}{n} \int_a^z \sigma\,\varphi_{n-1}\,\mathrm{d}\,\xi \quad \text{mit} \quad \varphi_0 = 1 \tag{127}$$

zu entnehmen sind. Der Parameter fällt aus dem Ausdruck (126) wieder heraus, wenn wir mittels (118) wieder zu unseren Funktionen $n$ und $\alpha_2$ der Feldpotentiale zurückgehen. Wir erhalten so endgültig als strenge Formel für die Brennweite des elektromagnetischen Feldes

$$\frac{1}{f_1} = -\frac{\varphi_1' + \varphi_2' + \varphi_3' + \cdots}{1 + \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \cdots} \tag{128}$$

mit der Rekursionsformel für die einzelnen Terme

$$\varphi_n = \int_a^b \frac{\mathrm{d}z}{n} \int_a^z \frac{\alpha_2}{2n} \varphi_{n-1}\, \mathrm{d}\xi \quad \text{und} \quad \varphi_0 = 1. \tag{129}$$

Die $\varphi_n'$, die Ableitungen der Funktionen an der Stelle $z = b$, sind durch

$$\varphi_n' = \frac{1}{n(b)} \int_a^b \frac{\alpha_2}{2n} \varphi_{n-1}\, \mathrm{d}\xi \tag{130}$$

gegeben. So ist z. B.

$$\varphi_1' = \frac{1}{n(b)} \int_a^b \frac{\alpha_2}{2n}\, \mathrm{d}z, \quad \varphi_2' = \frac{1}{n(b)} \int_a^b \frac{\alpha_2}{2n}\, \mathrm{d}z \int_a^z \frac{\mathrm{d}\xi_2}{n} \int_a^{\xi_2} \frac{\alpha_2}{2n}\, \mathrm{d}\xi_1, \ldots \text{ usw.} \tag{131}$$

Die in der Literatur von H. Busch und H. Johannson angegebenen Formeln für die rein „magnetische" und rein „elektrische Brennweite" stellen somit das erste Glied in unserer Formel (128) dar, wenn man von Raumladung und Relativitätseinfluß absieht. Die Ausdrücke (97) sind nämlich mit den Gliedern erster Ordnung in $\lambda$ identisch. Die Formel (113) erhält man, wenn man auch noch die Glieder von zweiter Ordnung berücksichtigt. Sie wurden für den speziellen Fall eines rein elektrischen Feldes bei Vernachlässigung von Raumladung und Relativitätskorrekturen zuerst von J. Picht angegeben. Man beweist die Identität der zweiten Näherung von (128) mit Formel (113), dadurch, daß man den Quotienten in (128) bis zu Gliedern zweiter Ordnung ausführt und den so erhaltenen Ausdruck mittels einer partiellen Integration umformt.

Nun noch ein Wort über die Konvergenz der Reihen in (128) und über den Fehler, den man begeht, wenn man mit dem $n$-ten Schritte das Verfahren abbricht. Da $n(z)$ niemals verschwinden kann, somit $1/n$ und $\alpha_2/2n$ sicher beschränkt sind, also

$$\frac{1}{n} \leqq A, \quad \frac{\alpha_2}{2n} \leqq B, \quad \frac{\alpha_2}{2n^2} \leqq AB = C^2 \tag{132}$$

ist, so gilt wegen (129)

$$|\varphi_n| \leqq C^2 \int_a^{\xi} \mathrm{d}\,\xi_2 \int_a^{b} \varphi_{n-1}\,\mathrm{d}\,\xi_1 \tag{133}$$

und durch $n$-malige Anwendung dieser Relation

$$|\varphi_n| \leqq \frac{[C(b-a)]^{2n}}{(2n)!}. \tag{134}$$

Die Formel (134) kann man zur Abschätzung des Fehlers benutzen, den man begeht, wenn man mit dem $n$-ten Gliede abbricht. Außerdem folgt die Konvergenz des Verfahrens für beliebige der Bedingung (132) genügende Funktionen $n$ und $\alpha_2$ aus der wegen (134) gültigen Beziehung:

$$r = r_0(1 + \varphi_1 + \varphi_2 + \cdots) \leqq \frac{r_0}{2}(e^{+c(z-a)} + e^{-c(z-a)}). \tag{135}$$

Da man aber $1/f_1$ in der Gestalt

$$\frac{1}{f_1} = -\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,z} \lg r\right]_b \tag{136}$$

schreiben kann, ist auch die Konvergenz des Quotienten (128), durch den $1/f_1$ gegeben ist, sichergestellt.

Da wir in (120) ein Integral $r_1 = r_1(z)$ der Differentialgleichung (47) für achsennahe Elektronenstrahlen vor uns haben, das an der Stelle $z = a$ den Wert $r_1(a) = r_0$ und die Ableitung Null annimmt, ist es nun sehr leicht, daraus das allgemeine Integral der Differentialgleichung (47), das an der Stelle $z = a$ die vorgeschriebenen Werte $r(a) = r_0$ und $\left.\frac{\mathrm{d}\,r}{\mathrm{d}\,z}\right|_a = r_0'$ annimmt, herzuleiten. Wir gehen dazu von der Bemerkung auf S. 659 aus und bedenken, daß zwischen zwei Integralen $r_1(z)$ und $r_2(z)$ der Gleichung (47) die Beziehung (62)

$$r_1 \frac{\mathrm{d}\,r_2}{\mathrm{d}\,z} - r_2 \frac{\mathrm{d}\,r_1}{\mathrm{d}\,z} = \frac{e}{n(z)}$$

besteht. Dies ist, wenn $r_1(z)$ gegeben ist, eine lineare Differentialgleichung für die Funktion $r_2(z)$. Durch eine Quadratur findet man hieraus

$$r_2 = A r_1 \int_a^z \frac{\mathrm{d}\,z}{n r_1^2}. \tag{137}$$

Das allgemeine Integral $r(z)$ ist nun eine lineare Kombination dieser beiden partikulären Integrale $r_1$ und $r_2$. Man kann also schreiben

$$r = r_1\left(A + B \int_a^z \frac{\mathrm{d}\,z}{n r_1^2}\right). \tag{138}$$

Da $r_1$ an der Stelle $z = a$ den Wert $r_0$ annimmt und das Integral bei $B$ verschwindet, hat man $A = 1$ zu setzen. Durch Differentation ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}\,r}{\mathrm{d}\,z} = \frac{\mathrm{d}\,r_1}{\mathrm{d}\,z}\left(A + B\int_a^z \frac{\mathrm{d}\,z}{n^2 r_1^2}\right) + \frac{B}{n r_1},$$

also, da $\mathrm{d}\,r_1/\mathrm{d}\,z$ an der Stelle $z = a$ voraussetzungsgemäß verschwindet,

$$r_0' = \frac{B}{n_0 r_0}, \quad \text{also} \quad B = r_0 r_0' n(a). \tag{139}$$

Man erhält somit für das Integral, das an der Stelle $z = a$ den Wert $r_0$ und die Ableitung $r_0'$ annimmt, wenn wir noch für $r_1$ nach (120) einsetzen

$$r = r_0(1 + \varphi_1 + \varphi_2 + \cdots)\left[1 + r_0 r_0' n(a)\int_a^z \frac{\mathrm{d}\,z}{n(1 + \varphi_1 + \varphi_1 + \cdots)}\right]. \tag{140}$$

Dies sind die expliziten Gleichungen für achsennahe Elektronenstrahlen, in denen die Funktionen $\varphi_n$ durch die Formeln

$$\varphi_n = \int_a^z \frac{\mathrm{d}\,\xi_2}{n}\int_a^{\xi_2} \frac{\alpha_2}{2n}\,\varphi_{n-1}\,\mathrm{d}\,\xi_1 \quad \text{mit} \quad \varphi_0 = 1$$

sukzessive aus den Feldpotentialen zu berechnen sind.

*§ 11. Eine korrigierte elektronenoptische Linse und das elektromagnetische Feld geringster sphärischer Aberration.* Wir gehen aus von der Differentialgleichung für flache Elektronenstrahlen (45). Wir können hierfür schreiben

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,z}\left(m(r, z)\frac{\mathrm{d}\,r}{\mathrm{d}\,z}\right) = \alpha r - \beta r^3 + \cdots \tag{141}$$

Da in $m$ $r$ nur in der zweiten Potenz vorkommt, können wir diese Gl. durch sukzessive Approximation lösen. Wir lösen sie in erster Näherung für achsennahen Verlauf der Elektronenstrahlen, also

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,z}\left(n\frac{\mathrm{d}\,r}{\mathrm{d}\,z}\right) = \alpha \cdot r \tag{142}$$

und setzen die gefundene Lösung in (141) ein, und finden die zweite Näherung durch Integration dieser so erhaltenen Gl. Die Abweichung dieser zweiten Näherung von der ersten ist dann ein Maß für die sphärische Aberration der Elektronenstrahlen. Doch da wir uns nicht für den Strahlenverlauf bei der optischen Abbildung im einzelnen interessieren, wollen wir nicht darauf

eingehen. Wir werden die allgemeinen Formeln für die sphärische Aberration in einer demnächst erscheinenden Arbeit im Zusammenhang mit der allgemeinen Bildfehlertheorie geben. Hier wollen wir hingegen den Einfluß der Achsenentfernung des Elektronenstrahles auf die Linsenbrennweite untersuchen. Wir nehmen wieder an, daß die Linse „unendlich dünn" sei, d. h. daß der wirksame Feldbereich so kurz sei, daß wir innerhalb desselben $r$ als konstant betrachten können. Der Strahl möge also in der Entfernung $r_1$ von der Achse aus der zweiten Scheitelebene durch den Punkt $z_1$ aus der „Linse" austreten. Wir können dann (141) in der Gestalt schreiben

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left[m(rz)\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right] = \alpha r_1 - \beta r_1^3.$$

Mit den Beziehungen (91) und (92) erhält man hieraus durch Integration

$$\frac{\mathrm{tg}\,\omega_1}{r_1} = -\frac{1}{m_1}\int_{z_0}^{z_1}\alpha\,\mathrm{d}z + \frac{r_1^2}{m_1}\int_{z_0}^{z_1}\beta\,\mathrm{d}z.$$

Wenn wir hier für

$$m_1 = m(r_1, z_1) = n_1 + \frac{r_1^2}{2}\alpha_1 - \frac{r_1^4}{4}\beta_1 + \cdots$$

einsetzen und für $\dfrac{\mathrm{tg}\,\omega_1}{r_1} = \dfrac{1}{f_1'}$ schreiben, erhalten wir

$$\frac{1}{f_1'} = -\frac{1}{n_1 + \frac{r_1^2}{2}\alpha_1 + \cdots}\int_{z_0}^{z_1}\alpha\,\mathrm{d}z + \frac{r_1^2}{n_1 + \frac{r_1^2}{2}\alpha + \cdots}\int_{z_0}^{z_1}\beta\,\mathrm{d}z$$

oder weiter, bis auf Glieder vierter Ordnung,

$$\frac{1}{f_1'} = -\frac{1}{n_1}\left(1 - \frac{r_1^2\alpha_1}{2n_1}\right)\int_{z_0}^{z_1}\alpha\,\mathrm{d}z + \frac{r_1^2}{n_1}\int_{z_0}^{z_1}\beta\,\mathrm{d}z. \tag{143}$$

Setzen wir noch

$$J = \alpha_1\int_{z_0}^{z_1}\alpha\,\mathrm{d}z + 2n_1\int_{z_0}^{z_1}\beta\,\mathrm{d}z \tag{144}$$

und schreiben für die unkorrigierte Brennweite $1/f_1$, so erhält (143) die Gestalt

$$\frac{1}{f_1'} = \frac{1}{f_1} + \frac{r_1^2}{2n_1^2}J. \tag{145}$$

Wir sehen, daß für achsennahe Strahlen $r_1^2 \sim 0$, die Brennweite unabhängig ist von der Entfernung $r_1$ von der Achse. Die Brennweite hängt auch in zweiter Näherung von $r_1$ nicht ab, wenn der Ausdruck $J$ in (145) ver-

schwindet. Setzt man für $\alpha$ und $\beta$ ihre Werte aus (40) ein, so erhält man als endgültige Bedingung des Verschwindens der sphärischen Aberration

$$\alpha_2(z_1)\int_{z_0}^{z_1}\frac{\alpha_2\,\mathrm{d}z}{n}+n^2(z_1)\int_{z_0}^{z_1}\frac{(\alpha_2^2+4n^2\alpha_4)}{n^3}\,\mathrm{d}z=0. \tag{146}$$

Hierin bedeuten die Größen $n(z)$, $\alpha_2(z)$, $\alpha_4(z)$, die in den Gl. (36), (37) und (38) definierten Funktionen der Feldpotentiale und sie lauten, wenn man von Raumladung und Relativitätskorrekturen absieht

$$\left.\begin{aligned} n(z) &= \sqrt{2\eta c^2(V_0-V)},\\ \alpha_2(z) &= \eta c^2 V''-\tfrac{1}{2}H^2,\\ \alpha_4(z) &= \tfrac{1}{8}\eta c^2 V^{\mathrm{IV}}-\tfrac{1}{4}HH''. \end{aligned}\right\} \tag{147}$$

Sie sind also gegebene Funktionen von $z$, die außerdem noch von gewissen Systemkonstanten, die in den Ausdrücken für elektrisches Potential und magnetische Feldstärke vorkommen, abhängen. Denkt man sich also die in (146) geforderten Integrationen ausgeführt, so erhält man eine Bedingung für die Systemkonstanten, die das Verschwinden der sphärischen Aberration gewährleistet.

Eine hinreichende, keineswegs notwendige Bedingung für das Erfülltsein der Bedingung (146) ist das Verschwinden des Integranden von (146), also

$$\alpha_2(z_1)\,n^2\alpha_2+n^2(z_1)\,(\alpha_2^2+4n^2\alpha_4)=0. \tag{148}$$

In ihr kommt nur die Koordinate des hinteren Scheitelpunktes $z_1$ und nicht mehr auch diejenige des vorderen Scheitelpunktes vor. Um hierfür ein Beispiel zu geben, wollen wir den Fall betrachten, daß Raumladung und elektrisches Feld Null seien. Ferner wollen wir auch von Relativitätskorrekturen absehen. Die Formeln (147) ergeben dann

$$\begin{aligned} n &= n(z_1)=\text{const}\\ \alpha_2 &= -\tfrac{1}{2}H^2\\ \alpha_4 &= -\tfrac{1}{4}HH''. \end{aligned}$$

Mit diesen Werten erhält (148) die Gestalt

$$\tfrac{1}{4}H^4-\tfrac{1}{4}H_1^2H^2-n^2HH''=0. \tag{149}$$

Wie man sieht, ist sie für ein homogenes Feld $H''=0$, $H=H_1$ erfüllt. Ein homogenes Magnetfeld zeigt also bei flachem Strahlengang keine sphärische Aberration.

Im allgemeinen verschwindet die sphärische Aberration, wenn $H(z)$ eine Lösung der Differentialgleichung (149)

$$H'' = \frac{1}{4n^2} H(H^2 - H_1^2) \tag{150}$$

ist. Diese Differentialgleichung läßt sich integrieren und man erhält die Lösung

$$H = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^2 \frac{H_1(z-a)}{2n} + \frac{3}{2} H_1. \tag{151}$$

$a$ ist hier so zu bestimmen, daß $H$ an der Stelle $z_1$ den Wert $H_1$ annimmt. Bei einem magnetischen Feld, dessen Abhängigkeit von $z$ durch (151) gegeben ist, verschwindet somit der Bildfehler der Aberration. Die hier eingeschlagene Methode, über die Koeffizienten $\alpha(z)$ und $\beta(z)$ der Reihe für $m(r, z)$ so zu verfügen, daß der Strahlengang der Elektronen bestimmte Eigenschaften erhält, wollen wir noch auf folgenden wichtigen Fall anwenden. Eine bestimmte Bedingung, die man den Koeffizienten $\alpha(z)$ und $\beta(z)$ auferlegt, bedeutet nach der Formel (37), (38) und (40) eine bestimmte Kombination des elektrischen mit dem magnetischen Felde, eventuell unter Zuhilfenahme einer bestimmten Raumladungsverteilung. Man hat somit vier willkürliche Funktionen $V(z)$, $H(z)$, $\varrho_0(z)$ und $\varrho_2(z)$, über die man verfügen kann, und das gibt ein weites Gebiet von Anwendungen. Erst die Kombination von elektrischem und magnetischem Feld erschöpft die Möglichkeiten, die in der Idee der optischen Abbildung mittels Elektronenstrahlen liegen. Gehen wir z. B. von der strengen Gleichung (41) für Elektronenstrahlen aus

$$\left(n + \frac{r^2}{2}\alpha - \frac{r^4}{4}\beta + \cdots\right)\frac{d^2r}{dz^2}$$
$$= \left[r(\alpha - r^2\beta + \cdots) - \left(n' + \frac{r^2}{2}\alpha' - \frac{r^4}{4}\beta' + \cdots\right)\frac{dr}{dz}\right]\left[1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2\right] \tag{152}$$

und fordern wir, daß sich der Einfluß der sphärischen Aberration erst sehr spät, z. B. erst in den Gliedern vierter Ordnung bemerkbar machen soll, so haben wir für diese Strahlen nach (152) die beiden Bedingungen

$$\alpha = \frac{\alpha_2}{2n} = 0 \quad \text{und} \quad \beta = \frac{8}{n^3}(\alpha_2^2 + 4n^3\alpha_4) = 0. \tag{153}$$

welche das zugehörige Feld bestimmen und die Elektronenstrahlen selbst sind gegeben durch die Differentialgleichungen

$$n\frac{d^2r}{dz^2} = -n'\frac{dr}{dz}\left[1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2\right]. \tag{154}$$

Die Bedingungen (153) sind mit $\alpha_2 = \alpha_4 = 0$ gleichbedeutend und lauten daher nach (37), (38)

$$(V_0 + nc^2 - V)(V'' + \varrho_0) = \tfrac{1}{2} H^2 \tag{155}$$

$$\tfrac{1}{8}(V_0 + \eta c^2 - V)(V^{\mathrm{IV}} + \varrho_0'' - 4\varrho_2) - 2(V'' + \varrho_0)^2 = \tfrac{1}{4} HH'' \tag{156}$$

oder bei Vernachlässigung von Relativitätseinfluß und Raumladung

$$\eta c^2 V'' = \tfrac{1}{2} H^2 \tag{157}$$

$$\eta c^2 V^{\mathrm{IV}} = 2 HH''. \tag{158}$$

Differenziiert man die erste Gl. zweimal und setzt sie in die zweite Gl. ein, so ergibt sich

$$H'^2 = HH'' \tag{159}$$

oder

$$\frac{H''}{H'} = \frac{H'}{H}.$$

Die Integration ergibt $H' = \gamma H$, also

$$H = H_0 e^{-\gamma z}. \tag{160}$$

Aus (157) folgt für das damit kombinierte elektrische Potential $V_{(z)}$

$$V = \frac{H_0}{8\eta c^2 \gamma^2} e^{-2\gamma z} + Az + B. \tag{161}$$

Wir sehen also, daß das nach einer $e$-Potenz abklingende elektromagnetische Feld die besondere Eigenschaft hat, daß der Einfluß der sphärischen Aberration ein sehr geringer ist. Dabei ist die Abklingungskonstante des elektrischen Feldes das Doppelte von der des magnetischen Feldes. Die Elektronenstrahlen, die diesen Feldern (160) und (161) entsprechen, kann man unmittelbar angeben. Sie ergeben sich nämlich durch eine Quadratur aus der Differentialgleichung (154). Man erhält aus ihr

$$\frac{\mathrm{d}r'}{r'(1 + r'^2)} = \frac{\mathrm{d}r'}{r'} - \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}(1 + r'^2)}{1 + r'^2} = -\frac{d}{\mathrm{d}z} \lg n,$$

also

$$r' = \frac{c}{\sqrt{n^2 - c^2}} \tag{162}$$

und durch abermalige Integration

$$r(z) = c \int_a^z \frac{\mathrm{d}z}{\sqrt{(V_0 - V)(V_0 + 2\eta c^2 - V) - c^2}} \tag{163}$$

die Gleichung des diesem Potentialverlaufe entsprechenden Strahlenganges.

*§ 12. Korrektur der Bildzerdrehung.* In § 6 haben wir für die Strahlendrehung $\varphi(r, z)$ den Ausdruck

$$\varphi(z) = -\int_{z_0}^{z} \frac{A}{r} \sqrt{\frac{1+r^2}{\mu_0^2 - A^2}}\, dz \tag{164}$$

gefunden. Beschränken wir uns wieder auf flachen Strahlengang, so erhält diese Formel die Gestalt

$$\varphi(z) = -\int_{z_0}^{z} \frac{A}{r} \frac{dz}{m(r, z)}, \tag{165}$$

wobei die Funktion $m(r, z)$ durch die Reihe (39), und $A/r$ durch

$$\frac{A}{r} = \frac{1}{2} H - \frac{r^2}{2^2 4} H'' + \frac{r^4}{2^2 4^2 6} H^{IV} - \cdots \tag{166}$$

gegeben ist. Wir wollen (165) in der Gestalt

$$\varphi(z) = -\int_{z_0}^{z} g(r, z)\, dz \tag{167}$$

schreiben, so daß also $g(z)$ den Quotienten aus den beiden Reihen für $A/r$ und $m(rz)$ darstellt. Führt man die Division aus, so ergibt sich für $g(r, z)$ die Reihe

$$g(r, z) = g_0 - \frac{r^2}{2} g_2 + \frac{r^4}{4} g_4 - \cdots, \tag{168}$$

in der $g_0(z)$ und $g_2(z)$ folgende Funktionen von $z$ bedeuten:

$$g_0 = \frac{H}{2n}, \quad g_2 = \frac{1}{(2n)^3} [2 H \alpha_2 + H'' n^2]. \tag{169}$$

Um die Bildzerdrehung $\varphi'$ abzuschätzen, betrachten wir wieder $r = r_0$ innerhalb der Linse als konstant und finden so

$$\varphi' = -\int_{z_0}^{z_1} \frac{H}{2n}\, dz + \frac{r_0^2}{2} \int_{z_0}^{z_1} \frac{1}{(2n)^3} [2 H \alpha_2 + H'' n^2]\, dz. \tag{170}$$

Bezeichnen wir die normale Bilddrehung, wie sie sich für achsennahe Strahlen ergibt, mit $\varphi$ und setzen zur Abkürzung

$$J = \frac{1}{2^3} \int \frac{1}{n^3} (H \alpha_2 + H'' n^2)\, dz, \tag{171}$$

so ist also der Einfluß der Bildzerdrehung für eine unendliche dünne Linse ausgedrückt in der Formel

$$\varphi' = \varphi + \frac{r_0^2}{2} J. \tag{172}$$

Um ihn zu eliminieren, haben wir eine solche Feldanordnung zu wählen, für die $J$ verschwindet. Als hinreichende Bedingung ergibt sich hierfür

$$H\alpha_2 + H''n^2 = 0,$$

oder ausgeschrieben:

$$H(V_0+\eta c^2-V)(V''+\varrho_0)-\tfrac{1}{2}H^3+H''(V_0-V)(V_0+2\eta c^2-V)=0. \tag{173}$$

Sie erhält bei Beschränkung auf die klassische Mechanik und raumladungsfreie Anordnung die einfache Gestalt

$$\eta c^2 H\cdot V''+2\eta c^2 H''(V_0-V)=\tfrac{1}{2}H^3. \tag{174}$$

Ist sie erfüllt, so verschwindet der optische Fehler der Bildzerdrehung und das Bild ist gegenüber dem Objekt bloß um einen Winkel

$$\varphi = -\int_{z_2}^{z_1}\frac{H}{2n}\,\mathrm{d}z$$

gedreht. Die Bilddrehung verschwindet natürlich, wenn das Magnetfeld Null ist. Doch ist dies auch nur dann erfüllt, wenn man, wie wir es getan haben, die Integrationskonstante $n_\varphi = 0$ setzt. Sonst würde auch im rein elektrischen Feld, entsprechend dem mechanischen Flächensatz, eine Bilddrehung und eine Bildzerdrehung eintreten. Die Bedingung (39) kann man mit der Bedingung (148) für aberrationsfreie Systeme kombinieren, um so wenigstens die gröbsten Bildfehler einigermaßen zu eliminieren. Setzen wir die Konstante $\frac{\alpha_2(z_1)}{n^2(z_1)}$, die man nachträglich bestimmen kann $\frac{\alpha_2(z_1)}{n^2(z_1)} = A_1$, so lautet diese für ein System ohne Raumladung und den Fall der klassischen Mechanik:

$$2\eta c^2(V_0-V)(A_1\eta c^2V''-\tfrac{1}{2}A_1H^2+\tfrac{1}{2}\eta c^2V^{IV}-HH'')+(\eta c^2V''-\tfrac{1}{2}H^2)^2=0.$$

Mit Hilfe der Bedingung (174) für bildzerdrehungsfreie Systeme, mit der wir sie ja kombinieren wollen, läßt sie sich noch etwas vereinfachen und erhält so schließlich die Gestalt

$$(H''-A_1H)(2\eta c^2V''-H^2)=\eta c^2HV^{IV}. \tag{175}$$

Die Relationen (174) und (175) stellen also zusammen hinreichende Bedingungen für aberrations- und bildzerdrehungsfreie Systeme dar.

*§ 13. Über den Einfluß der Raumladung.* Nehmen wir an, daß kein äußeres Feld, sondern allein die vorhandene Raumladung auf den Elektronenstrahl einwirke, so erhalten die Funktionen $n(z)$, $\alpha_2(z)$ und $\alpha_4(z)$ die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} n &= \sqrt{V_0(V_0 + 2\eta c^2)} = \text{const.} \\ \alpha_2 &= (V_0 + \eta c^2)\,\varrho_0, \\ \alpha_4 &= \tfrac{1}{8}(V_0 + \eta c^2)(\varrho_0'' - 4\varrho_2) - 2\varrho_0^2. \end{aligned}\right\} \tag{176}$$

Führen wir den konstanten allein von der Betriebsspannung $V_0$ abhängigen Parameter $\lambda$

$$\lambda = \frac{1}{2V_0}\,\frac{V_0 + nc^2}{V_0 + 2\eta c^2} \tag{177}$$

ein, so erhält die Differentialgleichung für achsennahe Strahlen im axialsymmetrischen Raumladungsfeld die Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} = \lambda\varrho_0 r\left[1 + \left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2\right]. \tag{178}$$

In ihr bedeutet $\varrho_0(z)$ die Ladungsverteilung entlang der Symmetrieachse. Dividiert man beiderseits durch den Ausdruck innerhalb der eckigen Klammer, so erkennt man, daß sich die Gleichung wieder sehr leicht durch sukzessive Aproximation lösen läßt. Wir wollen jedoch die sich so ergebende Reihe nicht hinschreiben, sondern wollen uns wieder auf den Fall von flachen Elektronenstrahlen beschränken. Man hat dann die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} = \lambda\varrho_0 r, \tag{179}$$

und ihre Lösung, die an der Stelle $a$ den Wert $r_0$ annimmt und dort verschwindende Ableitung besitzt, ist nach (120) gegeben durch

$$r = r_0(1 + \lambda\varphi_1 + \lambda^2\varphi_2 + \lambda^3\varphi_3 + \cdots) \tag{180}$$

mit

$$\varphi_n = \int_a^z \mathrm{d}\xi_2 \int_a^{\xi_2} \varrho_0\varphi_{n-1}\,\mathrm{d}\xi_1 \quad \text{und} \quad \varphi_0 = 1 \quad \text{usf.} \tag{181}$$

Es lassen sich somit alle Funktionen $\varphi_n$ durch bloße Integration aus der Raumladung $\varrho_0$ sukzessive finden. Der Entwicklungsparameter $\lambda$ hat die Größenordnung von $\lambda \sim 1/4\,V_0$, des Wertes also, den er in der klassischen Mechanik annimmt. Durch entsprechende Vergrößerung der Röhrenspannung kann man somit erreichen, daß die Reihe (180) sehr rasch konvergiert und daß man daher in Formel (180) für den Elektronenstrahl und in Formel (128) für die Brennweite mit den Gliedern erster Ordnung in $\lambda$ schon brauchbare Resultate bekommt.

Wie man aus (179) erkennt, ist das Vorzeichen von $\dfrac{1}{r}\dfrac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2}$ durch dasjenige von $\varrho_0$ bestimmt. Zum Unterschiede von den elektromagnetischen

Linsen kann also eine Raumladungslinse auch als Zerstreuungslinse wirken. Dies ist der Fall, wenn $\varrho_0$ negativ ist, also die Raumladung positives Vorzeichen hat [vgl. die Definition von $\varrho_0$ in (30)].

Befinden sich die Elektronen der Raumladung untereinander und mit der emittierenden Glühelektrode in thermodynamischem Gleichgewicht, so besteht zwischen Ladungsdichte $\varrho(r, z)$ und $\varphi$ das Boltzmannsche Verteilungsgesetz, und man hat nach v. Laue zu setzen[1])

$$\Delta \varphi = -\varrho_a e^{-\alpha\varphi} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{e}{kT}, \tag{182}$$

$e$ ist hierbei das elektrische Elementarquantum, $k$ ist die Boltzmannsche Konstante und $T$ ist die absolute Temperatur der Glühkathode. Man hätte also unter den vorliegenden Randbedingungen die Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\varrho_a e^{-\alpha\varphi} \tag{183}$$

zu lösen und hieraus $\varrho$ nach

$$\varrho_0(z) = \varrho(0, z) = \varrho_a e^{-\alpha\varphi(0, z)}$$

zu bestimmen. Aus diesem $\varrho_0(z)$ sind dann auf die eben erläuterte Art Bahnkurven und Brennweiten herzuleiten. Da uns die allgemeine Lösung von Gleichung (183) nicht gelungen ist, wollen wir daher zur Vereinfachung annehmen, die Elektroden seien so ausgedehnt, daß wir voraussetzen können, daß die Ladungsverteilung $\varrho$ längs der Achse einem „ebenen" Problem entspreche. Es soll also $\varphi$ eine Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 \varphi}{\mathrm{d} z^2} = -\varrho_a e^{-\alpha\varphi} = -\varrho \tag{184}$$

sein. Wir benutzen die zuerst von Richardson aufgestellte Lösung dieser Gleichung (184), nämlich

$$\varrho = \frac{3}{\alpha\left(z - z_1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}}\right)^2} \tag{185}$$

die unendlich großer Entfernung der beiden Elektroden entspricht. In obiger Formel bedeuten $z_1$ die Koordinate der emittierenden Elektrode und $\varrho_1$ ist die Raumladungsdichte unmittelbar an der Kathode. Setzen wir $z - z_1 = x$ und $\sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}} = a$, so erhält wegen $\varrho = \frac{2}{\alpha(x+a)^2}$ die Differentialgleichung (179) für achsennahe Strahlen die Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d} x^2} - \frac{2\lambda}{\alpha}\frac{r}{(x+a)^2} = 0. \tag{186}$$

[1]) M. v. Laue, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 205, 1918 und O. W. Richardson, Handb. d. Radiologie IV, S. 45, Leipzig 1927.

Sie läßt sich unmittelbar durch den Ansatz

$$r = (x + a)^{\mu} \tag{187}$$

lösen, wobei sich für $\mu$ aus (186) die Bedingung

$$\mu\,(\mu - 1) = \frac{2\lambda}{\alpha} \tag{188}$$

ergibt. Aus den beiden Werten

$$\mu_1 = -\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{2kT}{eV_0}}\right), \qquad \mu_2 = -\frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{2kT}{eV_0}}\right) \tag{189}$$

für $\mu$ erhält man die allgemeine Lösung von (186) in der Gestalt

$$r = c_1\left(z - z_1 + \sqrt{\frac{2kT}{e\varrho_1}}\right)^{\mu_1} + c_2\left(z - z_1 + \sqrt{\frac{2kT}{e\varrho_1}}\right)^{\mu_2}. \tag{190}$$

Ist $D$ die Entfernung der hinteren Scheitelebene von der Elektrode $z = z_1$, setzten wir also für die Koordinate $z$ des hinteren Hauptpunktes $b = z_1 + D$, so ergibt sich für $\varphi_1'$ nach (181)

$$\varphi_1' = \int_0^D \frac{\mathrm{d}x}{(x + a)^2} = \frac{D}{a\,(a + D)}. \tag{191}$$

Der Punkt $D$ ist dabei dadurch definiert, daß von der durch ihn gelegten achsensenkrechten Ebene an der Elektronenstrahl praktisch geradlinig verlaufen, also $\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2}$ klein sein soll. (186) zeigt, daß es also auf die Kleinheit von $\frac{T}{V_0\,(a + D)^2}$ ankommt. Je größer $D$ ist, um so besser wird also die Forderung der Geradlinigkeit erfüllt sein. Mit dem Werte (191) für $\varphi_1'$ erhält man in erster Ordnung in dem Entwicklungsparameter $\lambda = 1/4\,V_0$ für die Brennweite

$$\frac{1}{f_1} = -\frac{1}{4\,V_0}\frac{D}{a\,(a + D)} = -\frac{1}{4\,V_0}\frac{1}{a\left(1 + \frac{a}{D}\right)}$$

oder, da $D$ eine große Zahl sein soll, wegen $a/D \sim 0$, wenn wir für $a$ noch seinen Wert einführen

$$\frac{1}{f_1} = -\frac{1}{4\,V_0}\sqrt{\frac{e\varrho_1}{2kT}}. \tag{192}$$

Man erkennt hieraus, daß die Brennweite verkleinert wird, wenn man die Raumladung vergrößert, und daß sie direkt proportional mit der Röhrenspannung wächst. Aus der gemessenen Brennweite ließe sich nach

$$\varrho_1 = \frac{16\,V_0^2}{e}\frac{2kT}{f_1^2} \tag{193}$$

auf die Raumladung in unmittelbarer Nähe der Glühelektrode schließen. Eine große Bedeutung wird man jedoch dieser Formel nicht zuschreiben dürfen, da, wie eine genauere Betrachtung von Gleichung (190) zeigt, der Schnitt dieses Elektronenstrahles mit der Achse streng genommen erst im Unendlichen erfolgt.

Als weiteres Anwendungsbeispiel für die entwickelten Formeln wollen wir noch die Elektronenbewegung unter dem Einfluß der gegenseitigen elektrischen Abstoßung der Elektronen des Strahles betrachten. Doch wollen wir nicht voraussetzen, daß thermodynamisches Gleichgewicht vorhanden sei, sondern wir wollen annehmen, daß wir es mit einem Elektronenstrom der räumlich und zeitlich konstanten Intensität $i$ zu tun haben. Man kann zeigen, daß dann die Feldstärke an der emittierenden Platte verschwinden muß[1]). Wir wollen auch dies voraussetzen. Schließlich werde noch angenommen, daß Kathode und Anode unendlich ausgedehnte Platten in der gegenseitigen Entfernung $d$ darstellen mögen. Wir haben also die Beziehung

$$\varrho = -\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}z^2}. \tag{194}$$

Ferner ist die pro Flächeneinheit in der Zeiteinheit transportierte Ladung durch

$$i = \varrho v \tag{195}$$

gegeben, die im folgenden als konstant angesehen wird. Schließlich ergibt noch der Energiesatz zwischen $v$ und $V$ die bekannte Beziehung

$$\frac{\eta}{2} v^2 = 2\,(V_0 - V). \tag{196}$$

Diese drei Gleichungen ermöglichen uns $\varrho\,(z)$ zu berechnen. Durch Elimination von $\varrho$ und $v$ erhält man zunächst für $V$ die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}z^2} = -i\sqrt{\frac{\eta}{2}}\,(V_0 - V)^{-1/2}, \tag{197}$$

aus der sich mit der Abkürzung $2\,i\sqrt{2\eta} = K_1^2$ zu

$$V_0 - V = (\tfrac{3}{4} K z)^{4/3}$$

bestimmt. Wenn man noch $K$ aus der Beziehung

$$V_0 = (\tfrac{3}{4} K d)^{4/3},$$

wo $d$ den Plattenabstand bedeutet, entnimmt, erhält man schließlich aus

$$\varrho = -\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}z^2}.$$

[1]) Siehe O. W. Richardson in Handbuch der Radiologie IV, S. 63, Leipzig 1927.

die gesuchte Ladungsverteilung zu

$$\varrho = \left(\frac{4}{3}\right)^2 \frac{V_0}{d^{4/3}} \frac{1}{z^{2/3}}. \tag{198}$$

Die dieser Raumladung entsprechende Differentialgleichung für achsennahe Strahlen lautet nach (179)

$$\frac{d^2r}{dz^2} - \frac{4}{3^2 d^{4/3}} \frac{r}{z^{2/3}} = 0. \tag{199}$$

Aus ihr erkennt man, daß der Elektronenstrahl geradlinig verläuft, wenn die Entfernung $d$ beider Platten unendlich groß ist. Da in der Wirklichkeit dieser Fall meist annähernd realisiert ist, ersieht man hieraus, daß der Einfluß der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen auf den Bahnverlauf ein geringer ist. Wegen

$$\varphi_1 = -\tfrac{3}{1}\cdot\tfrac{3}{4} z^{4/3}, \quad \varphi_2 = \tfrac{3}{4}\cdot\tfrac{3}{7} z^{5/3}, \quad \varphi_3 = -\tfrac{3}{2}\cdot\tfrac{3}{4}\cdot\tfrac{3}{7} z^{6/3} \text{ usw.} \tag{200}$$

ergibt sich für die Lösung, die im Punkte $z = 0$ achsenparallel verläuft und den Wert $r_0$ besitzt, die bei nicht zu kleinem Plattenabstand $d$ sehr rasch konvergierende Reihe

$$r = r_0\left[1 - \frac{1}{d^{4/3}} z^{4/3} + \left(\frac{2}{3{,}5\, d^{4/3}}\right)^2 z^{5/3} - \frac{2{,}4}{5{,}9}\left(\frac{1}{d^{4/3}}\right)^3 z^{6/3} + \cdots\right]. \tag{201}$$

Aus dieser läßt sich wieder nach Formel (140) das allgemeine Integral von (199) bestimmen.

*§ 14. Ausblick auf die allgemeine Bildfehlertheorie der axialsymmetrischen elektronenoptischen Instrumente.* Die vorhergehenden Betrachtungen haben uns gelehrt, daß man die Elektronenbewegung im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde in zwei Stufen berechnen kann. Erstens als Strahlengang in einem isotropen Medium, dessen Brechungsindex $n(r, z)$ als Funktion von $r$ und $z$ durch (39) gegeben ist; und zweitens aus einer überlagerten Strahlendrehung, die sich, wenn die erste Aufgabe gelöst ist, durch eine bloße Quadratur finden läßt. Dabei ist es aber nicht etwa so, daß der isotrope Strahlengang lediglich vom elektrischen Felde herrührt, und die Strahlendrehung dem magnetischen Felde zuzuschreiben ist, also die obige Teilung der Aufgabe der Teilung des Feldes in elektrischen und magnetischen Bestandteil entspricht, sondern es ist vielmehr so, daß elektrisches und magnetisches Feld zusammen den isotropen Strahlengang bestimmen und daß auch die durch das vorhandene Magnetfeld bewirkte Strahlendrehung durch das elektrische Feld modifiziert wird. Auf jeden Fall ist so die Aufgabe im wesentlichen auf die Bestimmung des Strahlenganges in einem isotropen Medium zurückgeführt. Das aber ist ein Problem, das

schon vielfach behandelt wurde. Am ausführlichsten wohl von dem Schweden A. Gullstrand[1]) in seiner Abhandlung „Die optische Abbildung in heterogenen Medien und die Dioptrik der Kristallinse des Menschen". J. Picht[2]) hat in seiner oben zitierten Arbeit einige von diesen Resultaten, wie die Berechnung der Lage zweier konjugierter Punkte, der Brechkraft und der Lage der Hauptpunkte, auf den Brechungsexponenten $\sqrt{V_0 - \Phi}$ des rein elektrischen Feldes der klassischen Mechanik übertragen. Genau so könnten wir nun die Gullstrandschen Ergebnisse mit unserem allgemeinen Brechungsexponenten (39) und (40), (37), (38) aufschreiben und erhielten so die Ausdehnung der von J. Picht erhaltenen Resultate auf den allgemeinen Fall des axialsymmetrischen elektromagnetischen Feldes, wobei außerdem noch Relativitäts- und Raumladungseinflüsse berücksichtigt sind. Wir wollen von dieser mit der Reihe (39) und den Ausdrücken (36), (37) und (38) nun leicht durchzuführenden Übertragung hier absehen und sie dem Leser überlassen. In der erwähnten Abhandlung von Gullstrand findet auch die Aberration ihre Behandlung. Auch diese läßt sich unmittelbar auf den vorliegenden Fall übertragen. Wir werden in einer demnächst erscheinenden Arbeit auf die Gullstrandschen Resultate von einem anderen Standpunkte zurückkommen. Diese andere Methode ist diejenige des Winkeleikonals, mit der Schwarzschild die Seidelsche Bildtheorie entwickelt hat und die in dem oben zitierten Buche von Max Born eine musterhafte Darstellung gefunden hat. Der Gedankengang, mit dem sich diese Methode auf die Medien mit heterogenem Brechungsindex überträgt, möge schon hier kurz angedeutet werden. Er besteht im wesentlichen in folgendem: Wir kennen den isotropen Brechungsexponenten $m(r, z)$ des elektromagnetischen Feldes (40). Die Flächen $m(r, z) = \text{const}$ bilden eine Schar von „brechenden Flächen", die das zentrierte Linsensystem, dessen optische Eigenschaften wir untersuchen wollen, darstellen. Durch den Achsenpunkt $\zeta_0$ geht die brechende Fläche $m(r, z) = m(0, \zeta_0)$; $\zeta_0$ tritt an die Stelle des die einzelnen Flächen numerierenden Index. Die Gleichung

$$m(r, z) = m(0, \zeta_0) \tag{202}$$

der brechenden Fläche läßt sich nun auch auf die Form

$$z = z_0 + \frac{1}{2r(\zeta_0)} r^2 + \frac{1}{8r^3(\zeta_0)} [1 + b(\zeta_0)] r^4 + \cdots \tag{203}$$

bringen, in der $r(\zeta_0)$ den Krümmungsradius der „brechenden Fläche $\zeta_0$" im Punkte $r = 0, z = \zeta_0$ bedeutet und $b(\zeta_0)$ ihre „Deformation", das ist

[1]) A. Gullstrand, l. c.
[2]) J. Picht, l. c.

die Abweichung der Fläche von der Krümmungskugel, in Gliedern vierter Ordnung von $r$ darstellt. Beide Funktionen lassen sich aus $m(r, z) = \text{const}$ berechnen und werden somit gegebene, durch die Feldpotentiale bestimmte Funktionen von $\zeta_0$. Die Funktion $r(\zeta_0)$ ist uns z. B. schon in (104) begegnet. Mit Gleichung (203) für die brechende Fläche ist der Anschluß an die Schwarzschildsche Behandlung des Strahlenganges in einem zentrierten System brechender Kugelflächen gegeben[1]). Wo dort ein die einzelnen Flächen numerierender Index steht, tritt hier die kontinuierlich variierende Variable $\zeta_0$. Die weitere Entwicklung ist vollkommen analog der optischen Schlußweise. Man berechnet das Seidelsche Eikonal für die brechende Einzelfläche (203), und die Koeffizienten der Glieder vierter Ordnung sind dann die entsprechenden Bildfehler, also Aberration, Koma[2]), Verzeichnung, Bildwölbung und Astigmatismus für die Einzelfläche. Nun hat das Seidelsche Eikonal die Eigenschaft der Summierbarkeit, d. h. man findet seinen Wert für ein zusammengesetztes optisches System, wenn man die Summe aus den Eikonalen für die es zusammensetzenden Einzelsysteme bildet. Somit summieren sich auch die Bildfehler als die Entwicklungskoeffizienten der Glieder vierter Ordnung. Statt der Summe treten allerdings in unserem Falle, da wir es mit unendlich vielen Gliedern und kontinuierlich variierendem Index zu tun haben, Integrale. Wir erkennen also aus dem Vorhergehenden: Beschränkt man sich, wie meist in der Optik, auf Glieder dritter Ordnung, so hat also ein elektronenoptisches axialsymmetrisches Instrument qualitativ die gleichen Bildfehler wie in der Optik, vermehrt nur um den spezifischen Bildfehler des elektromagnetischen Feldes, nämlich der Bildzerdrehung. Die Seidelschen Formeln für die Bildfehler eines zentrierten optischen Systemes haben prinzipiell die gleiche Gestalt, nur tritt an Stelle der dort angegebenen Summation über $n$ Ausdrücke die von den das optische System charakterisierenden Größen $r_i$ und $b_i$ $(i = 1, 2 \ldots n)$ gebildet werden, eine Integration nach $\zeta$ über analog gebaute Ausdrücke, in denen an Stelle der $n$ Größen $b_i$ und $r_i$ bestimmte aus den Feldgrößen durch Differentiation herleitbare, kontinuierliche Funktionen von $\zeta$ stehen.

Dies soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit im einzelnen ausgeführt werden.

*Prag*, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

[1]) Vgl. M. Born, Optik. Berlin 1933. S. 73.

[2]) Wie aus den experimentellen Aufnahmen ersichtlich ist, scheint das Koma, das dem Bildpunkt das typische geschwänzte Aussehen verleiht, sehr beträchtlich zu sein.

# Der Einfluß von Sauerstoff und Schwefel auf den photoelektrischen Effekt von Alkalien (K und Na).

Von **P. W. Timofeew** und **W. W. Nalimow** in Moskau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1933.)

In dieser Arbeit wird die Abhängigkeit des Photostromes von der Menge des Sauerstoffs und des Schwefels, welche mit der Oberfläche des Alkalimetalls in Verbindung getreten ist, bestimmt. Die Struktur der so entstehenden Kathodenoberfläche wird untersucht.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Gas auf den photoelektrischen Effekt an Kalium fand Fleischer[1]), daß die Lage des selektiven Maximums von der Menge des Gases abhängt, welches von der Oberfläche des Alkalimetalls absorbiert ist. Bei sorgfältiger Entgasung des Kaliums gelang es ihm, das selektive Maximum bis zur Wellenlänge 3020 Å zu verschieben, während man bei der gewöhnlichen Herstellungsart von Kalioberflächen das selektive Maximum in dem Intervall zwischen 4400 und 4500 Å erhält.

Ferner fanden A. K. Olpin[2]) und, unabhängig von ihm W. Kluge[3]), daß sehr kleine Mengen von Sauerstoff, Schwefel und anderen Stoffen, mit der Oberfläche des Alkalimetalls in Berührung gebracht, eine bedeutende Erhöhung des integralen Photoeffektes hervorrufen, der bei Beleuchtung mit dem unzerlegten Licht einer Glühlampe mit einer Fadentemperatur von 2800° abs. 20 bis 30mal so groß wird wie der Photoeffekt an der reinen Oberfläche. Dabei erwiesen sich die Lage des selektiven Maximums und die Form der spektralen Charakteristik als abhängig von der Natur des Stoffes und der Methode, wie man das Alkali damit bearbeitet hatte.

Alle Veröffentlichungen der letzten Zeit bestätigen die oben geschilderten Tatsachen. In den meisten Fällen bleibt die Frage des Zusammenhanges zwischen der Größe des Photoeffektes und der Menge des von der Alkalioberfläche absorbierten Stoffes ungeklärt. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war der Versuch, diesen Zusammenhang bei Sensibilisierung von Kalium und Natrium mit Sauerstoff und Schwefel zu bestimmen.

*Beschreibung der Versuche.* Die Untersuchung wurde mit Photozellen ausgeführt, die in der Form eines kugelförmigen Kolbens mit langem Hals hergestellt waren, an den drei enge Rohre angeschmolzen waren (s. Fig. 1).

---

[1]) R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 243, 1927.
[2]) A. K. Olpin, Phys. Rev. **36**, 251, 1930.
[3]) W. Kluge, ZS. f. Phys. **67**, 497, 1931.

In solcher Gestalt wurde die Photozelle mit der Vakuumpumpe verbunden. Durch das Rohr $N$ wurde ausgepumpt. In dem Rohr $L$ befand sich ein Röhrchen mit destilliertem Kalium. Das Rohr $M$ besaß innen eine angeschmolzene enge Kapillare $C$ nach Art der Kapillaren, mit denen gewöhnlich die käuflichen Edelgasballone (Ne und Ar) versehen sind. Nach der Entgasung der Glasteile im elektrischen Ofen (400° C) wurde das Kalium aus der Ampulle in den Ballon der Photozelle hinübergetrieben. Dabei wurde der Ofen so gestellt, daß sich das Kalium nur an der in Fig. 1 schraffiert gezeichneten Oberfläche des Ballons niederschlagen konnte. Dieser Teil der Oberfläche wurde im Verlauf des Prozesses der Kaliumdestillation mit einem kalten Luftstrom gekühlt. Da ein Teil des Kaliums beim Hinübertreiben unvermeidlich in die Röhren eindrang, die die Photozelle mit der Vakuumpumpe verbanden, mußten nach dem Abschmelzen des Rohres $L$ die Photozelle von dieser Vakuumpumpe abgenommen und alle weiteren Versuche an einer anderen Vakuumapparatur angestellt werden, die in den Zuleitungsröhren kein Alkali enthielt. In diesem Falle wurde die Photozelle an das neue System vermittelst des Rohres $M$ angesetzt, in welches vorher das Eisenstäbchen $D$ gelegt worden war, und das System bis auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ mm Hg ausgepumpt. Dann wurde Sauerstoff aus $KMnO_4$ gewonnen und getrocknet, indem man ihn durch $P_2O_5$ und durch eine in flüssige Luft getauchte Kühlschlange strömen ließ. Nachdem man die ersten Portionen Sauerstoff hindurchgelassen hatte, wurde das System von neuem bis $5 \cdot 10^{-7}$ mm Hg ausgepumpt, mit Hilfe eines Magneten die Kapillare zertrümmert, welche die Photozelle von dem Vakuumsystem trennte, und in bestimmten kleinen Portionen Sauerstoff in die Photozelle hineingelassen. Gleichzeitig mit der Bearbeitung der Alkalioberfläche mit Sauerstoff vollzog sich die Messung des Photostromes bei Belichtung der Photozelle mit dem Licht einer Glühlampe, deren Fadentemperatur während des ganzen Versuchs konstant gehalten wurde. Die in Fig. 2 und 3 dargestellten Kurven zeigen die Abhängigkeit des photoelektrischen Stromes von der Menge des von der Alkalioberfläche absorbierten Sauerstoffs. Auf den Abszissen sind in diesen Figuren die Mengen des absorbierten Sauerstoffs in $10^{-8}$ g pro Quadratzentimeter Oberfläche aufgetragen.

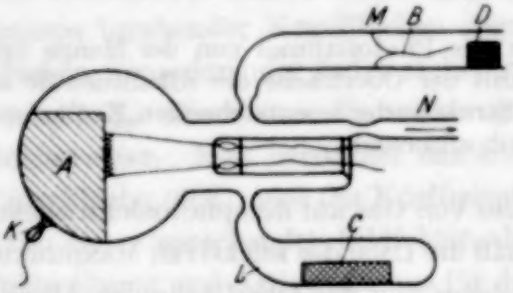


Fig. 1.

auf den Ordinaten die Zunahme des Photostromes, ausgedrückt durch das Verhältnis $I/I_0$, wo $I$ den Strom von der bearbeiteten, $I_0$ den von der reinen Alkalioberfläche bedeutet. Die Ablesungen von $I$ geschahen in dem Augenblick, wenn nach Einlaß der Portion Sauerstoff und ihrer Absorption durch die Alkalioberfläche der Photostrom $I$ einen konstanten Wert angenommen hatte. Im aufsteigenden Zweig der Kurve bis zum Maximum stellte sich

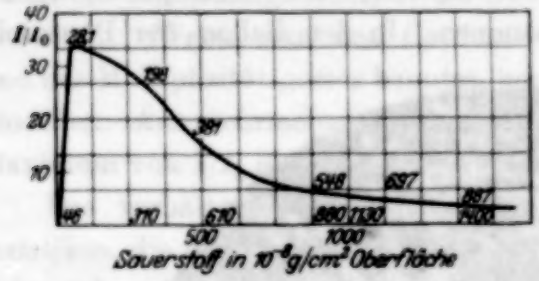



Fig. 2.

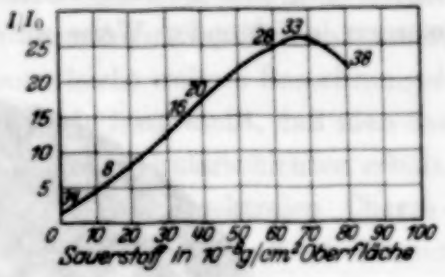



Fig. 3.

der konstante Wert des Photostromes im Falle der Sauerstoffeinwirkung auf Kalium in einigen Sekunden ein, wenn aber als Kathode Natrium diente, gelangte der Strom wachsend zu einem konstanten Wert erst nach einigen Minuten nach dem Einlassen des Sauerstoffs. Bei Einlaß von Sauerstoff hinter dem Maximum der Kathodenempfindlichkeit fällt der Strom zuerst, gelangt aber dann langsam, manchmal im Verlauf von 20 Minuten, wachsend zu einem stationären Wert.

Die Sensibilisierung mit Schwefel verläuft ganz analog der Sensibilisierung mit Sauerstoff. Der Maximalwert des Verhältnisses $I/I_0$ für Schwefel liegt in denselben Grenzen (zwischen 20 und 30) wie für Sauerstoff. Weiter, wenn man die Sensibilisierung mit Schwefel für ein beliebiges $I/I_0$ unterbricht und die weitere Bearbeitung mit Sauerstoff ausführt, bekommen wir ganz dieselben Ergebnisse wie bei Sensibilisierung mit nur Sauerstoff allein. Als Bestätigung hierfür dienen die in Fig. 4 gezeichneten Kurven, welche die Änderung von $I/I_0$ darstellen, die ausgezogene bei Bearbeitung der reinen Kaliumoberfläche mit Sauerstoff, die punktierte bei Bearbeitung der anfangs mit Schwefel bis zum Wert $I/I_0 = 5$ sensibilisierten Kaliumoberfläche. Änderung der Reihenfolge der Sensibilisierung, d. h. Sensibilisierung erst mit Sauerstoff und dann mit Schwefel, führt zu denselben

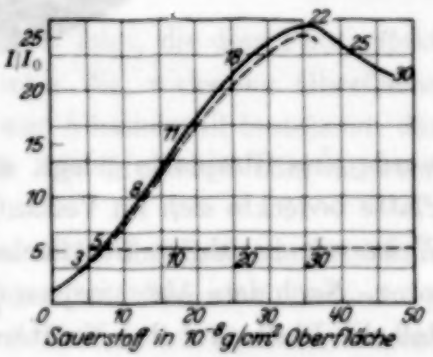



Fig. 4.

Resultaten. Die Einführung von Schwefel oder Sauerstoff in die Photozelle nach Erreichen des Maximums von $I/I_0$ führt immer zu einer Abnahme der Kathodenempfindlichkeit, die nach einem Gesetz analog der Sensibilisierung nur mit Sauerstoff stattfindet. Es ist zu bemerken, daß alle Versuche mit Spiegeloberflächen des Alkalimetalls ausgeführt wurden. Allerdings geben Mikrophotographien dieser Oberflächen, dargestellt in Fig. 5, Zeugnis von Unregelmäßigkeiten solcher Oberflächen. Die Mikrophotographien wurden in folgender Weise aufgenommen. In den Ballon der Photozelle

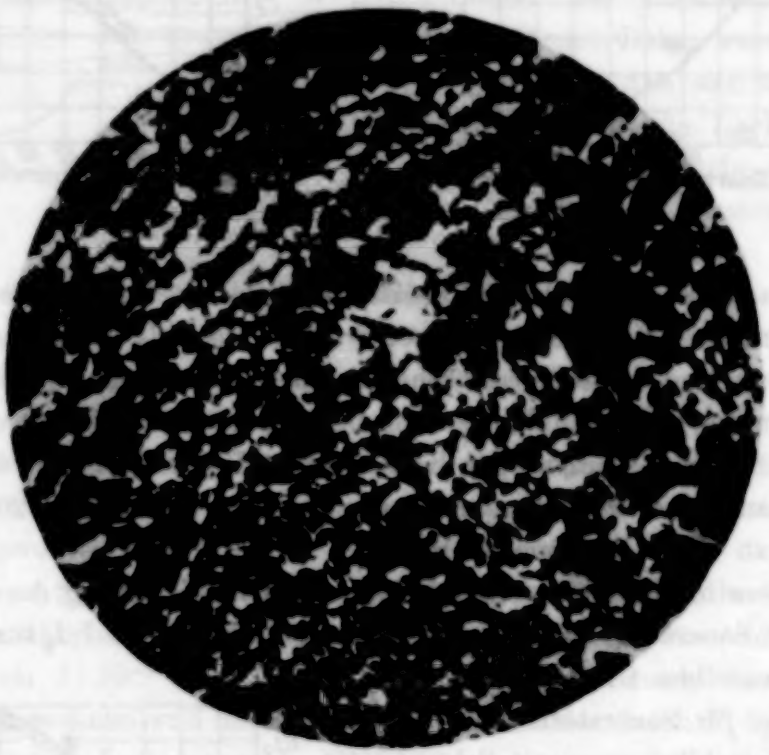


Fig. 5.

wurde eine Glasplatte gelegt, welche die Form des Fensters hatte. Diese Platte bedeckte sich im Verlauf der Herstellung der Photozelle in gleicher Weise wie die übrige Oberfläche mit dem Alkalimetall und dem Sensibilisator. Nach dem Abschmelzen der Photozelle wurde letztere so umgedreht, daß die Platte auf das Fenster der Photozelle fiel, was dann eine Mikrophotographie von ihr aufzunehmen erlaubte.

*Diskussion der Ergebnisse.* In Fig. 2, 3 und 4 sind für einzelne Kurvenpunkte die Zahlen der Molekularschichten von $K_2O$ und $Na_2O$ angegeben, die bei der Vereinigung von Sauerstoff mit Kalium oder Natrium entstehen. Die Berechnung der Schichten wurde unter der Voraussetzung ausgeführt, daß die Oberfläche der Kathode absolut gleichmäßig ist. Unter diesen Be-

dingungen wird das Gewicht einer Molekularschicht von $K_2O$ oder $Na_2O$ bestimmt durch folgenden Ausdruck:

$$p = \frac{1}{\left(\frac{M}{Nd}\right)^{2/3}} \frac{M}{N},$$

wo $M$ das Molekulargewicht, $N$ die Loschmidtsche Zahl und $d$ die Dichte bedeuten. Wenn man das Gewicht der einmolekularen Schicht kennt und das Multiplizitätsgesetz benutzt, kann man leicht weitere Berechnungen anstellen. Aus mehrfachen Beobachtungen wurde festgestellt, daß man das Maximum von $I/I_0$ in dem Bereich von 20 bis 30 Molekularschichten erhält.

Das verhältnismäßig nahe Zusammenfallen der spektralen Charakteristiken, die in Fig. 6 dargestellt sind, K für reines Kalium, K—S für mit Schwefel und K—O für mit Sauerstoff sensibilisiertes Kalium, legt den Gedanken nahe, daß die Oxydation des Alkalimetalls eine Vergrößerung der für den Photoeffekt wirksamen Oberfläche der Kathode hervorruft. Kleine Abweichungen, z. B. in der Lage der selektiven Maxima für K, K—O, K—S und andere, wie sie von W. Kluge und A. K. Olpin festgestellt wurden, widersprechen, wie aus dem folgenden hervorgeht, nicht der gemachten Voraussetzung. Wie aus der Mehrzahl der Arbeiten folgt, die dem Photoeffekt dünner Häutchen gewidmet sind, kann man die wirksame Oberfläche auffassen als aus einem dünnen Häutchen aus Alkalimetall bestehend, das sich aus den Verbindungen dieses Metalls mit Sauerstoff oder anderen Stoffen ausbildet.

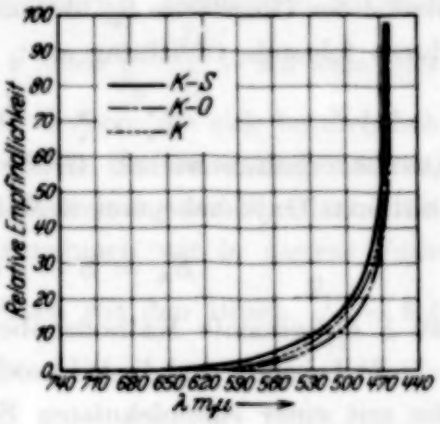


Fig. 6.

Während der Sensibilisierung stürzen sich die Sauerstoffmoleküle in die Oberfläche des Alkalimetalls und gehen mit ihm eine Verbindung ein, indem sie das Oxyd $K_2O$ bilden. Auf Kosten der Reaktionswärme findet eine Verdampfung des Alkalimetalls statt, die zu einer Einhüllung der Oxyde mit einer dünnen Metallhaut und folglich zur Bildung neuer für den Photoeffekt wirksamer Stellen führt. Ausgehend von diesem Mechanismus der Sensibilisierung mußte man das Eintreten des Maximums von $I/I_0$ im Augenblick der allergrößten Bedeckung der Oberfläche mit Oxyd erwarten. Wenn man annimmt, daß alle Punkte der Oberfläche sich gleich

aktiv mit Sauerstoff verbinden, so wird die Bedeckung der Oberfläche mit Oxyd ganz analog der Bedeckung der Oberfläche mit dünnen Häutchen gehen (z. B. bei der Kondensation von Metallen im Vakuum) und man kann folglich in diesem Falle die Ergebnisse von W. Reinders und L. Hamburgers[1]) zu Berechnungen der Verteilungsfunktion der Moleküle eines Dampfes benutzen, der sich auf der Oberfläche kondensiert hat. Die Größe der Oberfläche $S_b$, die mit einer Schicht von $C$ Molekülen bedeckt ist, für eine Menge des kondensierten Stoffes, die bei gleichmäßiger Bedeckung der ganzen Oberfläche eine Schicht mit einer Dicke von $A$ Molekülen bilden könnte, ist nach ihren Berechnungen gegeben durch den Ausdruck (1)

$$S_b = \frac{A^b}{C!} \cdot e^{-A}, \tag{1}$$

wo $e$ die Basis der natürlichen Logarithmen ist; dagegen drückt sich die Größe der Oberfläche $S_0$, die unbedeckt bleibt, für dieselben Bedingungen durch folgende Gleichung aus:

$$S_0 = e^{-A}. \tag{2}$$

Daraus erhalten wir als Größe der wirksamen Oberfläche $S_A$ bei einer mittleren Oxyddicke von $A$ Molekülen:

$$S_A = S - Se^{-A} = S(1 - e^{-A}), \tag{3}$$

wo $S$ die gesamte Kathodenoberfläche ist.

In Tabelle 1 sind die Werte von $S_A$ und die Größen der Oberflächen $S_{1A}$, die mit einer einmolekularen Schicht bedeckt sind, für verschiedene $A$ angeführt.

Tabelle 1.

| $A$ | $S_A$ | $S_{1A}$ |
|---|---|---|
| 1 | 0,614 | 0,368 |
| 2 | 0,865 | 0,270 |
| 3 | 0,951 | 0,147 |
| 4 | 0,983 | 0,068 |

Der Maximalwert von $I/I_0$ wurde mit einer Genauigkeit gemessen, die 5% nicht überschritt. Die größte Bedeckung der Oberfläche mit einer Oxydschicht in denselben Fehlergrenzen erhält man, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wenn man bei $A = 3$ beginnt. Hieraus ergibt sich, daß das Verhältnis von $S$, der wirklichen Kathodenoberfläche, zu $S'$, der absolut glatten, gleich sein muß dem Verhältnis von $n$, der Anzahl der Molekular-

[1]) W. Reinders u. L. Hamburger, Ann. d. Phys. **10**, 469, 1931.

schichten des Oxyds, die in den Fig. 2, 3 und 4 im Maximum von $I/I_0$ angegeben sind, zu 3 und folglich

$$S = S' \frac{n}{3}. \tag{4}$$

Auf diese Weise stellt sich z. B. $S$ für die Kathode, deren Charakteristik in Fig. 4 wiedergegeben ist, als 7,3mal größer als $S'$ heraus, ein Resultat, dem die Mikrophotographien der Kathoden nicht widersprechen. Wie leicht zu sehen, wäre die oben gemachte Voraussetzung der gleichen Fähigkeit aller Oberflächenpunkte, mit dem Sauerstoff eine Verbindung einzugehen, nur in dem Falle richtig, wenn die Größe $S_2/S_1$ mit der Größe $\frac{I_2}{I_0} : \frac{I_1}{I_0}$ zusammenfiele, wo $I_1/I_0$ und $I_2/I_0$ den Wert $I/I_0$ für Mengen absorbierten Sauerstoffs vorstellen, welche einer mittleren ein- und zweimolekularen Bedeckung der Oberfläche mit Oxyd entsprechen. Bestimmen wir mit Hilfe von Tabelle 1 den Bruch $\frac{S_2}{S_1} = 1{,}4$ und $\frac{I_2}{I_0} : \frac{I_1}{I_0} = 2{,}2$ aus der Charakteristik der Kathode, so erhalten wir Größen, die sich beträchtlich voneinander unterscheiden. Man kann noch die Voraussetzung machen, daß das Maximum von $I/I_0$ bei maximaler Bedeckung der Oberfläche mit einer einmolekularen Schicht auftritt. Entnehmen wir in diesem Falle aus Tabelle 1 die Werte $S_{11}$, $S_{14}$ und rechnen wir den Bruch $\frac{S_{11}}{S_{14}} = 5{,}4$ aus, so finden wir wieder eine beträchtliche Abweichung von der Größe des Bruches $\frac{I_{max}}{I_0} : \frac{I_4}{I_0} = 1{,}2$, die aus der Kathodencharakteristik (Fig. 2) bestimmt ist, wo $I_{max}/I_0$ dem Maximum von $I/I_0$, hingegen $I_4/I_0$ einer Oberfläche entspricht, die mit einer Oxydschicht mit der mittleren Dicke von 4 Molekülen bedeckt ist. Das erhaltene Resultat zeugt von verschiedener Bereitschaft der einzelnen Stellen der Oberfläche zur Reaktion mit Sauerstoff, mit anderen Worten, das Oxydationspotential $\varphi_0$, welches im gegebenen Fall eine dem Sorbtionspotential analoge Bedeutung hat, erweist sich nicht als konstante Größe für die ganze Oberfläche, was nochmals die Richtigkeit der Taylorschen Auffassung von der energetischen Inhomogenität der Oberfläche bestätigt. Daher beginnt die Entwicklung der aktiven Oberfläche in den Punkten mit dem größten Oxydationspotential. Diese Punkte dienen im weiteren Verlauf der Oxydation als Zentren für die Ausbildung von Inseln aus Oxyd, die mit einer dünnen Haut aus Alkalimetall bedeckt sind. Die Vergrößerung der Zahl dieser Inseln und das Anwachsen ihrer Dimensionen führt zum Anwachsen von $I/I_0$.

Wenn alle Stellen auf der Kathodenoberfläche mit den Potentialen $\varphi_0$, bei denen Oxydation vor sich geht, besetzt sind, hört das Wachstum der Zahl der Inseln auf. Die Abmessungen der Inseln wachsen indessen unbegrenzt, und der Durchgang durch das Maximum von $I/I_0$ findet in dem Augenblick statt, wenn die Inseln bestimmte Abmessungen erreicht haben. In der Tat wird entsprechend dem Wachstum der Inseln der Zutritt der Elektronen aus der Kathode zu der Oberflächenhaut aus Alkalimetall beschwerlich und ein Teil der Oberfläche der Inseln beginnt, die Fähigkeit zur Photoelektronenemission zu verlieren; von diesem Augenblick an hört die Zunahme von $I/I_0$ auf. Der Verlust der Empfindlichkeit eines Teiles der Oberflächenhaut wird augenscheinlich, wenn man die Struktur dieser Haut feststellt, die Abmessungen der Inseln ungefähr bestimmt und alle möglichen Wege näher betrachtet, auf welchen die Elektronen zu der Haut gelangen.

In Fig. 7 sind die Spektralcharakteristiken zweier Kaliumkathoden dargestellt: Die zweite bezieht sich auf eine Kaliumkathode, die mit Sauerstoff nach der oben beschriebenen Methode sensibilisiert ist; die erste bezieht sich auf eine Kaliumkathode, die nach einer Methode analog der Herstellung von Cäsiumkathoden angefertigt wurde, d. h. eine dünne Kaliumhaut wurde in diesem Falle auf Silberoxyd gedampft, und dann wurde die Photozelle im Ofen bis zum Eintritt des Maximums der Empfindlichkeit geheizt, die bei Belichtung der Photozelle mit dem unzerlegten Licht einer Glühlampe gemessen wurde. Der Vergleich dieser Charakteristiken zeigt, daß auf Grund der Resultate der Arbeit von James J. Brody[1]) über den Photoeffekt dünner Häute ein großer Teil der Haut auf der Oberfläche der zweiten Kathode eine Dicke von einigen Molekülen haben muß. Andererseits kann, wenn man die Ungleichheit der Sorbtionspotentiale $\varphi_a$ für verschiedene Bezirke des Oxyds in Betracht zieht, an Stellen mit genügend kleinem $\varphi_a$ die Dicke der Haut ein Molekül erreichen, und Stellen mit noch kleinerem Potential $\varphi_a$ bleiben von der Haut ganz frei.

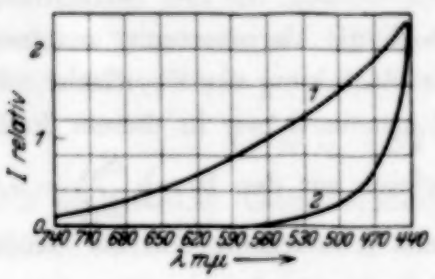


Fig. 7.

Eine grobe angenäherte Vorstellung von den Dimensionen der Inseln im Maximum von $I/I_0$ ergibt sich aus der Tatsache, daß man das Empfind-

[1]) James J. Brody, Phys. Rev. **39**, 546, 1932.

lichkeitsmaximum der Kaliumkathode, die auf Silberoxyd hergestellt ist, bei einer mittleren Oxyddicke von nicht weniger als 100 Molekülen erhält. Wenn man die Ungleichmäßigkeit der Oxydation der Silberoberfläche in Betracht zieht, kann man vermuten, daß die Höhe der Inseln im Maximum von $I/I_0$ in den Grenzen von 100 bis 1000 Molekularschichten liegt.

Es gibt nur zwei Wege, auf denen sich die Auffüllung der Haut mit Elektronen vollziehen kann. Der erste Weg geht direkt vom Grund der Kathode durch die Oxydschicht zur Haut. Den zweiten Weg bildet die Haut selber, welche sich am Grund der Insel mit der dicken Alkalimetallschicht vereinigt. Wegen des Fehlens genauer Daten über die Dimensionen der Inseln ist es schwer, im gegebenen Moment zu sagen, welcher Weg für die Elektronen am leichtesten sein wird. Indessen, die Wahrscheinlichkeit des Durchganges der Elektronen nimmt auf beiden Wegen mit Zunahme der Inseldimensionen ab, was zum langsamen Fallen von $I/I_0$ hinter dem Empfindlichkeitsmaximum führt. Die wirkliche Existenz solcher Inseln, deren Größe je nach der Oxydation die Grenze kolloidaler Dimensionen erreicht, wird durch das Auftreten einer eigentümlichen Färbung der Kathode in der Nähe des Maximums von $I/I_0$ bestätigt. Auf Grund der oben angeführten Ergebnisse kann man annehmen, daß bei Sensibilisierung mit Schwefel die Struktur der Kathode genau so aussieht wie im Falle des Sauerstoffs. Der wesentliche Unterschied der mit Schwefel sensibilisierten Kathoden besteht in dem Vorhandensein von freiem Schwefel auf der Kathodenoberfläche, wovon die dem Schwefel eigene Farbe dieser Kathode zeugt, und was bei mikroskopischer Betrachtung der Kathoden, bei denen $I/I_0$ das Maximum überschritten hat, erkannt werden kann. Die Anhäufung von freiem Schwefel auf der Kathodenoberfläche entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach entweder infolge seiner Kondensation an Stellen mit kleinem Oxydationspotential $\varphi_0$ oder, in einem späteren Stadium der Bearbeitung, infolge des bei der Reaktion auf der Oberfläche der dünnen Alkalihaut entstehenden Überflusses an Schwefel, der für eine niedrige Dampftemperatur das Molekül $S_8$ hat. Die relative Verrückung der selektiven Maxima bei den K—O- und K—S-Kathoden, die nach I. H. de Boer und M. C. Teves[1]) den Photoeffekt aus dünnen Häutchen aufweisen, sowie die Photoionisation des sorbierten Alkalidampfes kann man durch den Unterschied in den Sorbtionspotentialen bei K—O und K—S erklären.

---

[1]) I. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **73**, 192, 1931.

*Zusammenfassung.* Das Maximum der Empfindlichkeit $I/I_0$ der Photozellen für das unzerlegte Licht einer Glühlampe mit der Fadentemperatur 2700° abs. tritt für Kalium bei Absorption von im Mittel $40 \cdot 10^{-5}$ g Sauerstoff auf, bei Natrium bei Absorption von $60 \cdot 10^{-8}$ g Sauerstoff pro Quadratzentimeter der Alkalioberfläche.

Die Abweichungen in den Sauerstoffmengen, die von der Kathodenoberfläche der Photozelle im Augenblick des Eintretens des Empfindlichkeitsmaximums absorbiert sind, bestimmen sich durch den Grad der Reinheit des Alkalimetalls vor der Sensibilisierung.

Die Vergrößerung der Empfindlichkeit bei Oxydation der Kathode der Photozelle rührt von der Bildung kleiner Inseln aus Alkalioxyd auf ihrer Oberfläche her, welche mit einer dünnen Haut dieses Metalles bedeckt sind.

Dem Maximalwert des Photoeffektes entsprechen bestimmte Abmessungen der Inseln, und ihr weiteres Anwachsen führt zur Verringerung des Photoeffektes infolge Zunahme des Widerstandes gegen den Durchgang der Elektronen aus der unteren Kathodenschicht zur Oberflächenhaut.

Die Sensibilisierung mit Schwefel verläuft ganz analog der Sensibilisierung mit Sauerstoff, was die notwendige Schwefelmenge zu berechnen erlaubt, welche sich auf 1 cm² der Kathodenoberfläche im Augenblick des Maximums der Empfindlichkeit befinden muß.

Die auf diesen Grundlagen berechnete Schwefelmenge ist gleich $50 \cdot 10^{-5}$ g. Indessen führt die festgestellte Anwesenheit freien Schwefels auf der Kathodenoberfläche zu dem Schluß, daß im Moment des Maximums des Photoeffektes die Schwefelmenge pro Quadratzentimeter Kathodenoberfläche größer sein kann als die berechnete.

Die bei der Sensibilisierung mit Schwefel gewonnenen Resultate kann man auf den Fall der Sensibilisierung mit Selen, Tellur und anderen ähnlichen Substanzen verallgemeinern.

Zum Schluß erfüllen wir die angenehme Pflicht, Herrn Prof. W. Romanoff für sein ständiges Interesse an unserer Arbeit zu danken.

*Moskau*, USSR., Staatliches Elektrotechnisches Institut.

# Zur Theorie der Metalle.

## Erwiderung auf eine Arbeit von A. H. Wilson[1]).

Von **R. Peierls** in Rom.

(Eingegangen am 3. März 1933.)

In der erwähnten Arbeit versucht Wilson, einige in den Arbeiten des Verfassers[2]) bewiesene Behauptungen zu widerlegen. Hierbei geht er jedoch von einem Mißverständnis aus, auf das hier, da es dem Leser entgehen könnte, kurz hingewiesen werden soll.

Es handelt sich um folgende Behauptungen:

1. Die Stoßprozesse, in denen sich die Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den Wärmeschwingungen des Kristallgitters vollzieht, zerfallen in zwei Klassen, die „normalen" und die sogenannten „Umklappprozesse". Die ersten sind dadurch gekennzeichnet, daß sie schon bei der Wechselwirkung freier Elektronen mit den Schwingungen eines elastischen Kontinuums auftreten, während für die zweiten die Gitterstruktur wesentlich ist.

2. Die Größe

$$J = \sum_{\xi,\eta,\zeta} \xi\, n(\xi, \eta, \zeta) + \sum_{fghj} f \cdot N_{fghj} \qquad (1)$$

bleibt bei den „normalen" Prozessen ungeändert. Hierin bezeichnet $n(\xi, \eta, \zeta)$ die Zahl der Elektronen im Zustand mit dem Wellenvektor $\xi, \eta, \zeta$ (in Einheiten $h$/Atomabstand); $N_{fghj}$ die Quantenzahl der Normalschwingung mit dem Wellenvektor $f, g, h$ und der Polarisation $j$. Dabei sind sowohl die Eigenfunktionen der Elektronen wie die Normalschwingungen, in deren Wahl man wegen Rechts-Links-Entartung noch eine Willkür hat, als *fortlaufende, nicht als stehende* Wellen gewählt zu denken.

3. Vernachlässigt man die Umklappprozesse, so hat der Erhaltungssatz für $J$ zur Folge, daß sich im äußeren elektrischen Feld kein stationärer Zustand ausbilden kann; die Leitfähigkeit wird unendlich groß.

---

[1]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 594, 1932.

[2]) R. Peierls, Ann. d. Phys. **3**, 1055, 1929; **4**, 121, 1930; **12**, 154, 1932.

4. Auch bei Berücksichtigung der Umklappprozesse wird die Statistik der Gitterschwingungen bei Anwesenheit eines Stromes modifiziert; dieser Umstand ist bei einer strengen Berechnung der Leitfähigkeit zu berücksichtigen.

Wilson bestreitet die Behauptungen 2, 3, 4. Um sie zu widerlegen, verwendet er eine andere Wahl der Normalkoordinaten, nämlich *stehende* Wellen. Für die Quantenzahlen dieser Schwingungen verwendet er jedoch leider gleichfalls den Buchstaben $N$. Wir wollen im folgenden die von Wilson mit $N_{fgh}$ bezeichnete Größe $M_{fgh}$ nennen.

Wilson beweist nun, daß der zu (1) analog gebildete, aber nicht mit (1) identische Ausdruck

$$\sum \xi n(\xi\eta\zeta) + \sum f M_{fghj}$$

auch bei „normalen" Prozessen *nicht* konstant bleibt. Das ist richtig und nicht im Widerspruch mit Behauptung 2. Rechnet man aber den Ausdruck (1) auf die Wilsonschen Variablen um, so findet man, daß er nicht nur von den Quantenzahlen $M$ (d. h. von den Intensitäten der Wellen), sondern von ihren Phasen abhängt. (Denn um eine fortschreitende Welle aus stehenden aufzubauen, müssen diese gewisse Phasenbeziehungen haben.) Natürlich läßt sich die Behauptung 2 auch ohne Mühe in den Wilsonschen Variablen verifizieren, wenn man nur (1) richtig auf diese Variablen umschreibt.

Um Behauptung 3 zu widerlegen, zeigt Wilson, daß sich eine Verteilung angeben läßt, für die selbst im äußeren Feld und ohne Umklappprozesse die Erwartungswerte der $M$ zeitlich konstant bleiben. Hierzu wird eine Gleichung für die Änderung der Verteilung benutzt (l. c. Gleichung (29)), die implizit von der Annahme Gebrauch macht, daß die zu den $M$ zugehörigen Phasen unabhängig (d. h. alle Werte der Phasen gleichwahrscheinlich) sind. Zum Nachweis der Stationärität der Verteilung gehört also noch der Nachweis, daß diese Phasenunabhängigkeit im Laufe der Zeit erhalten bleibt, sobald sie einmal vorhanden ist[1]). Die Prüfung ergibt, daß das für die von Wilson angegebene Verteilung *nicht* der Fall ist. Sie ist also *nicht* stationär.

---

[1]) Die übliche Phasenmittelung [bei Wilson im Übergang von (5) zu (30) enthalten] ist nur im nichtentarteten Fall unbedenklich anwendbar. Falls eine Entartung vorliegt, hängt das Ergebnis von der Wahl der Variablen ab und die Phasenmittelung ist nur bei einer bestimmten Wahl der Variablen erlaubt. Aus Symmetriegründen sind dies eben die fortschreitenden Wellen.

Ebenso beweist Wilson aus Symmetriegründen, daß im stationären „Betrieb" die Erwartungswerte der $M$ dieselben sind, wie ohne Strom. Auch dies ist nicht im Widerspruch mit Behauptung 4, da aus der vom Verfasser angegebenen Verteilung[1]) nach Umrechnung auf die Wilsonschen Variablen ebenfalls folgt, daß bei Anwesenheit eines Stromes nicht die Statistik der $M$, sondern nur die Phasenbeziehungen modifiziert werden.

Man sieht also, daß die Variablen von Wilson zur Behandlung dieser Fragen zwar unbequem sind, aber natürlich bei richtiger Behandlung dieselben Resultate liefern wie irgendwelche anderen, und daß die — an sich richtigen — Rechnungen nichts gegen die angeführten Resultate des Verfassers beweisen.

*Rom*, im Februar 1933.

---

[1]) R. Peierls, Ann. d. Phys. **12**. 163. 1932. Gleichung (2). Vgl. auch R. Peierls, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **11**. 299. 1932.

# Erwiderung auf eine Bemerkung der Herren A. Lustig und M. Reiss in Wien[1]).

Von **R. Nestle** und **K. Schäfer** in Stuttgart
mit einem Nachwort von **E. Regener** in Stuttgart.

(Eingegangen am 11. Februar 1933.)

Die Bemerkungen der Herren A. Lustig und M. Reiss[1]) zu den Arbeiten von R. Nestle[2]) und K. Schäfer[3]) bringen insofern nichts Neues, als darin Hinweise auf den Grad der Meßgenauigkeit von Ladungswerten an verdampfenden Quecksilberteilchen wiederholt werden, die schon von den Verfassern der Arbeiten[2])[4]) gegeben worden sind. Es ist nicht verwunderlich, daß bei höheren Ladungen die Werte stark um die ganzzahligen Vielfachen des elektrischen Elementarquantums streuen und hier den bündigen Schluß auf das normale elektrische Elementarquant nicht zulassen, besonders dann nicht, wenn man, wie es die Herren Lustig und Reiss getan haben, die an verschiedenen Teilchen gemessenen Ladungswerte in *eine* Figur einträgt. Nun sagen aber die Ladungen *eines* Teilchens für sich erheblich mehr aus, da man hier von der Messung her weiß (Umladungen), welche Meßwerte zu einer bestimmten Ladung gehören, und so Gruppen von zeitlich aufeinanderfolgenden Ladungswerten bilden kann, deren Ladungsdifferenzen innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem Millikanschen Wert des elektrischen Elementarquantums oder einem ganzen Vielfachen davon in Übereinstimmung stehen. Die von uns jeweils gemessene Gesamtladung an verdampfenden Teilchen (die Zahl der gemessenen Teilchen geht in die Hunderte) hat nie den Wert von $4{,}0 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. unterschritten: anders bei stabilen Teilchen, bei denen in den meisten Fällen die Gesamtladung von vornherein weit unter dem normalen Wert des Elementarquants liegt.

Auch ergäbe sich ein seltsamer Widerspruch, wollte man die an stabilen Teilchen jeweils auftretenden kleinsten Ladungen als reell betrachten. Diese erfüllen ja in durchaus kontinuierlicher Weise den ganzen Bereich

---

[1]) A. Lustig u. M. Reiss, Bemerkungen zu den Arbeiten von R. Nestle u. K. Schäfer: Verdampfungserscheinungen an Quecksilbertröpfchen und ihr Einfluß auf die Messung des elektrischen Elementarquantums. ZS. f. Phys. **79**, 696. 1932.

[2]) R. Nestle, ZS. f. Phys. **77**, 174, 1932.

[3]) K. Schäfer, ebenda **77**, 198, 1932.

[4]) K. Schäfer, Stuttgarter Dissertation 1930.

von den kleinsten Ladungswerten bis zum Millikanschen Wert, während an jedem Teilchen für sich der quantenmäßige Aufbau der Ladung eindeutig festzustellen ist (wobei zu erwähnen ist, daß an stabilen Teilchen die Meßgenauigkeit beliebig gesteigert werden kann). Man käme also zu der unhaltbaren Konsequenz, daß zwar jede Ladung möglich ist, daß aber an *einem* Teilchen die Ladung jeweils nur quantenmäßig aufzutreten pflegt. Und nun ist es ja gerade das Ergebnis unserer Arbeiten, gezeigt zu haben, daß die an stabilen Teilchen auftretenden kleinsten Ladungen nur vorgetäuscht sind.

Wenn in ganz wenigen Punkten Diskrepanzen gegenüber der Arbeit von Sanzenbacher[1]) aufgetreten sind, so mag dies mit der Reinheit der jeweils verwendeten Gase erklärt werden, die in den Arbeiten von Nestle und Schäfer besonders wichtig war, da der Schwerpunkt der Arbeiten mehr der Verdampfung und ihren chemischen Nebenumständen galt als der Bestimmung des elektrischen Elementarquants.

Zusammenfassend ist noch zu bemerken, daß sämtliche vorliegenden experimentellen Tatsachen neuerer Arbeiten keinen Widerspruch zu einer Elementarladung von der Größe des Millikanschen Wertes ergeben. Es ist also unnötig, Unterschreitungen dieses Ladungswertes als reell zu betrachten, solange keine zwingenden experimentellen Tatsachen dafür vorgebracht werden können, was auch in den Bemerkungen der Herren Lustig und Reiss nicht der Fall ist.

*Nachwort von E. Regener.* Von Herrn F. Ehrenhaft und seinen Schülern wird in langjähriger Arbeit nachzuweisen versucht, daß bei Ladungsmessungen an kleinen Probekörperchen Unterschreitungen der elektrischen Elementarladung auftreten, und es wird daraus auf die *Existenz* eines Subelektrons geschlossen. Es ist aber meines Wissens niemals der Versuch gemacht worden, zu zeigen, daß dieser Schluß auf das ganze Gebiet der elektrischen Erscheinungen übertragbar ist, d. h. daß Subelektronen überall da auftreten, wo elementare Ladungen zur Aktion kommen. Alle Versuche zum Nachweis der Existenz des Subelektrons werden vielmehr von den genannten Autoren immer nur an kleinen Probekörperchen angestellt, die im Mikroskop oder Ultramikroskop wahrnehmbar sind.

Es darf vielleicht darauf hingewiesen werden, daß dieses Verfahren ungewöhnlich ist. Es gilt als ein Grundsatz physikalischer Beweisführung, daß dieselbe *lückenlos* sein muß, d. h. eine Erscheinung darf nicht nach

[1]) R. Sanzenbacher, ZS. f. Phys. **39**, 251, 1926.

Belieben bei einer Versuchsgruppe auftreten und bei einer anderen nicht. Die Behauptung der Existenz eines Subelektrons bei *einer* Versuchsgruppe scheint mir die Verpflichtung einzuschließen, das Auftreten des Subelektrons auch bei den anderen Versuchsgruppen in der Physik nachzuweisen.

Wenn also die Behauptung der Existenz des Subelektrons mehr sein soll als eine für den Fall der Probekörper ad hoc gemachte (und auch in diesem Falle nach unserer Auffassung nicht erwiesene) Hypothese, so muß der Nachweis geführt werden, daß das Subelektron überall da in Erscheinung tritt, wo die Bedingungen für sein Auftreten gegeben sind. Beispielsweise müßten im Astonschen Massenspektrographen, wo man es mit Ladungen an Atomen zu tun hat, keine scharfen Flecken für die verschiedenen Isotopen eines Elements auftreten, sondern Bilder entstehen, deren Unschärfe ein Maß für die Unschärfe der Ladung wäre. Das ist ebensowenig der Fall wie bei anderen Ablenkungsversuchen geladener Teilchen. Aus diesem Grunde ist auch bei der Arbeit der Herren Nestle und Schäfer von der Annahme ausgegangen worden, daß die Unterschreitungen der Elementarladung *scheinbare* sind. Es kam also lediglich darauf an, die Ursachen dieser scheinbaren Unterschreitungen aufzuklären.

*Stuttgart*, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

# Die Wellenmechanik als Hamiltonsche Dynamik des Funktionenraumes. Eine neue Ableitung der Diracschen Gleichung.

Von **Cornel Lanczos** in Lafayette (Indiana).

(Eingegangen am 18. Februar 1933.)

**Die Lösung einer partiellen Differentialgleichung, die aus einem Variationsprinzip entspringt, wird als Bewegungsproblem im Funktionenraum behandelt, unter Einführung der Hamiltonschen kanonischen Bewegungsgleichungen. Es wird diejenige Berührungstransformation aufgesucht, die das System zu einem selbstadjungierten macht. Die Gleichungen der Wellenmechanik erweisen sich als identisch mit diesem System. Die Wellenmechanik verliert ihren Charakter, im prinzipiellen Gegensatz zu den klassischen Feldbegriffen zu stehen. Ihre Bedeutung ist vielmehr eine mathematische Methode, die Feldgleichungen einer normalen Feldphysik auf Grund der kanonischen Gleichungen Hamiltons im Funktionenraum zu lösen. Die Diracschen $\psi$-Größen sind kanonisch konjugierte Variablen, die Diracschen Gleichungen repräsentieren die selbstadjungierten kanonischen Bewegungsgleichungen Hamiltons für ein dynamisches Problem des Funktionenraumes, das aus einem Feldproblem der normalen Raum-Zeit-Struktur entspringt.**

Während des letzten Wintersemesters hatte ich an der hiesigen Universität zwei je dreistündige Vorlesungskurse abgehalten: die eine in analytischer Mechanik, die andere in fortgeschrittener Wellenmechanik. Im Laufe dieser Vorlesungen bin ich einerseits mit den bewunderungswürdig schönen Methoden der Hamiltonschen Dynamik in näheren Kontakt gekommen, andererseits habe ich Gelegenheit gefunden, die fundamentale Diracsche Gleichung des Elektrons eingehend zu besprechen. Durch die Parallelität der beiden Vorlesungen trat mir eine eigentümliche Korrelation plastisch vor Augen: auf der einen Seite die Lagrangeschen Gleichungen, die von zweiter Ordnung sind und durch die Hamiltonsche Methode linearisiert werden, wobei die Zahl der Veränderlichen sich verdoppelt. Auf der anderen Seite die Schrödingersche Gleichung, auch von zweiter Ordnung, und wiederum ihre Linearisierung durch das Diracsche System, wobei die Variablenzahl sich ebenfalls erhöht. Sollte da ein mehr als bloß formaler Zusammenhang vorliegen? Sollte es sich um eine wirkliche Identität handeln? Sollte am Ende die ganze Wellenmechanik eine Anwendung der Hamiltonschen kanonischen Gleichungen sein? Diese Vermutung hat sich in einem Umfange als richtig erwiesen, der alle ursprünglichen Erwartungen des Verfassers übertroffen hat.

*1. Hamiltonsche Dynamik im Funktionenraum.* Die Idee der Hertzschen Mechanik, die Bewegung eines mechanischen Systems von beliebig vielen Freiheitsgraden dadurch zu behandeln, daß man in einen Raum von entsprechend vielen Dimensionen geht und den Zustand des Systems durch einen einzigen Punkt dieses Raumes abbildet, wobei das mechanische Problem nun auf die Bewegung eines einzigen Massenpunktes zurückgeführt ist, dürfte ein so geläufiger Begriff geworden sein, daß man nur daran zu erinnern braucht, um sofort die Idee der Bewegung im Funktionenraum verständlich zu machen. Eine beliebige Funktion der Raumkoordination kann nach den orthogonalen Eigenfunktionen einer selbstadjungierten Differentialgleichung analysiert werden. Die Koeffizienten der Entwicklung sind die Koordinaten in jenem von Hilbert eingeführten „Funktionenraum", der in so wunderbar anschaulicher Weise alle abstrakt analytischen Eigenschaften einer Differentialgleichung in ein geometrisches Gewand zu kleiden gestattet[1]). Daß dieser Funktionenraum unendlich viele Dimensionen hat gegenüber dem vieldimensionalen Raum der statistischen Mechanik, macht keinen einschneidenden Unterschied, da er praktisch immer durch einen Raum von sehr vielen, aber *endlich* vielen Dimensionen ersetzt werden kann.

Eine beliebige Funktion ist durch einen einzigen Punkt dieses Raumes repräsentiert — genau wie in der Hertzschen Mechanik das ganze mechanische System durch einen Punkt des Konfigurationsraumes zur Darstellung gelangt. Ist unsere Funktion auch noch eine Funktion der Zeit, so heißt das, daß der repräsentierende Punkt des Funktionenraumes eine *Bewegung* ausführen wird. (Wir wollen in bezug auf die Zeit Kontinuität voraussetzen.) Denken wir uns als letzte überschüssige Dimension noch die Zeit aufgetragen, so wird diese Bewegung als eine „Weltlinie" unserer imaginären Raum-Zeit-Welt geometrisch dargestellt. Die Tatsache, daß wir hier die Zeit ausgezeichnet haben gegenüber den Raum-Variablen, trotz der relativistischen Gleichwertigkeit von Raum und Zeit, ist nicht unnatürlich vom Standpunkt unserer folgenden Entwicklungen, da der „hyperbolische" Charakter der Zeit, in dem sie sich von den Raumvariablen unterscheidet, für unsere Methode von ausschlaggebender Bedeutung sein wird.

Eine beliebige Weltlinie stellt eine beliebige Funktion von Raum und Zeit dar. Ist die Funktion durch eine partielle Differentialgleichung ein-

[1]) Es sei hier jenes klassische Werk angeführt, das wie vielleicht kein anderes die ungemein erfolgreiche und poetische Konzeption des Funktionenraumes in adäquatester Form zur Darstellung bringt: Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik. Berlin, Julius Springer, 1924.

geschränkt, die aus einem Hamiltonschen Prinzip entspringt, so wird sich ein Bewegungsproblem des Funktionenraumes ergeben. Das zugrunde liegende Variationsprinzip stellt ein vierdimensionales Integral über Raum (im gewöhnlichen Sinne) und Zeit dar. Nachdem die Integration über den Raum ausgeführt ist, bleibt ein Integral über die Weltlinie des bewegten Punktes übrig und kann als das „Prinzip der kleinsten Wirkung" unseres Problems angesehen werden. Die Koordinaten des Funktionenraumes sind als Funktionen der Zeit zu betrachten und wir können für sie die Lagrangeschen Gleichungen in Anwendung bringen. Die Lösung des Variationsproblems, das sich ursprünglich als eine partielle Differentialgleichung von vier Variablen präsentierte, wird auf die Lösung von unendlich vielen gewöhnlichen Differentialgleichungen der Zeit zurückgeführt.

An Stelle einer direkten Integration der Lagrangeschen Bewegungsgleichungen können wir auch etwas anderes tun. Wir können die ungemein erfolgreiche Erweiterung der Dynamik durch Hamilton in Anwendung bringen. Wir können die Lagekoordinaten durch eine neue Reihe dynamischer Variablen ergänzen, die „Impulskoordinaten", definiert durch die Gleichung

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}. \tag{1}$$

Die Lagrangesche Funktion $L$ ist der Integrand unseres Variationsproblems. Sie kann eine beliebige Funktion der Lagekoordinaten $q_k$ und deren ersten Ableitungen $\dot{q}_k$ sein. Das Nichtauftreten höherer Ableitungen ist in den gewöhnlichen dynamischen Problemen immer erfüllt und gilt auch in unseren Problemen, obwohl die Hamiltonsche Methode nicht einmal an diese Bedingung geknüpft ist und sich auch auf Variationsprobleme von höherer Ordnung übertragen läßt durch eine entsprechende Erweiterung der Zahl der dynamischen Variablen[1]), was jedoch für uns im Augenblick ohne Belang ist.

Die Aufstellung der Hamiltonschen „kanonischen Bewegungsgleichungen" geschieht mit Hilfe einer fundamentalen Funktion, der „Hamiltonschen Funktion $H(p, q)$". Sie ist definiert auf Grund der Lagrangeschen Funktion $L$ durch die Gleichung

$$H(p, q) = \sum_k p_k \dot{q}_k - L. \tag{2}$$

[1]) Siehe E. T. Whittaker, Analytische Dynamik, S. 282. Berlin, Julius Springer, 1914. Dieses bekannte Werk ist auch sonst als eines der besten und reichhaltigsten Darstellungen der Hamiltonschen Methoden anzusehen.

Wichtig ist, daß in dieser Gleichung die Geschwindigkeiten $\dot{q}_k$ durch die Impulse $p_k$ ausgedrückt werden müssen, so daß die Hamiltonsche Funktion eine reine Funktion der doppelten Reihe von dynamischen Variablen $q_k$ und $p_k$ ist. Die kanonischen Bewegungsgleichungen Hamiltons lauten folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k}, \\ \dot{p}_k &= -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Mit einem Punkt ist immer Differentiation nach der unabhängigen Variablen $t$ gemeint, die in den dynamischen Problemen die Bedeutung der Zeit hat.

Bevor wir in unseren allgemeinen Entwicklungen weitergehen, wollen wir das bisher Gesagte an einem einfachen geläufigen Beispiel, das auch für unsere spätere Zwecke von charakteristischer Bedeutung ist, zur Durchführung bringen.

*2. Die schwingende Saite als dynamisches Problem des Funktionenraumes.* Die schwingende Saite ist bekanntlich durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \tag{4}$$

beherrscht. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen ist dabei auf 1 normiert. Wir wollen an Stelle der Zeit $t$ eine neue unabhängige Variable $l$ einführen, die die imaginäre Einheit $i$ enthält. Wir wollen nämlich mit der „relativistischen" Zeit:

$$l = ict \tag{5}$$

($c$ = Lichtgeschwindigkeit) operieren, an Stelle der gewöhnlichen Zeit. Der innere Sinn dieses Schrittes wird erst im nächsten Kapitel klar werden.

Wir schreiben also unsere Gleichung in folgender Form:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial l^2} = 0. \tag{6}$$

Diese Differentialgleichung stellt die Lösung eines Variationsproblems dar, nämlich der Forderung, das Integral

$$\int \left[ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial l}\right)^2 \right] \mathrm{d}x \, \mathrm{d}l \tag{7}$$

zu einem Extremum zu machen.

Unserem allgemeinen Programm entsprechend entwickeln wir $\varphi(x, l)$ in eine unendliche Reihe von orthogonalen Funktionen des „Raumes" $x$,

und zwar wählen wir hierzu die Fourierfunktionen. Wir normieren die Länge des Drahtes zu $2\pi$, indem $x$ von $-\pi$ bis $+\pi$ laufen soll. Unsere orthogonalen Funktionen sind dann, geschrieben in komplexer Form:

$$\varphi_m(x) = \frac{e^{imx}}{\sqrt{2\pi}}, \tag{8}$$

und die Entwicklung lautet:

$$\varphi(x, l) = \sum_m A_m(l)\, e^{imx}. \tag{9}$$

$m$ läuft hier von $-\infty$ bis $+\infty$. Wenn der Raum sich ins Unendliche erstreckt, wird das Fouriersche Spektrum kontinuierlich und die Fouriersche Summe geht in ein Fouriersches Integral über. Das ändert nichts Wesentliches an unserer Methode, es ist jedoch viel bequemer, mit der Summe statt mit dem Integral zu arbeiten.

Führen wir die Integration über $x$ durch, so reduziert sich das Integral unseres Variationsproblems, unter Berücksichtigung der Orthogonalität der Entwicklungsfunktionen, auf folgendes Integral über die Zeit:

$$\tfrac{1}{2}\int \sum_m [m^2 A_m^2 + \dot{A}_m^2]\, \mathrm{d}l. \tag{10}$$

Wir haben den konstanten Faktor $^1/_2$ willkürlich hinzugefügt, um die volle Analogie zu erreichen zu einem normalen dynamischen Problem von einer unendlichen Anzahl von Massenpunkten im gewöhnlichen Raum. Dabei ist

$$\tfrac{1}{2}\sum \dot{A}_m^2 = T \tag{11}$$

die kinetische Energie,

$$\tfrac{1}{2}\sum m^2 A_m^2 = -V \tag{12}$$

die negative potentielle Energie unseres dynamischen Problems, wenn wir es auf die übliche Form des Prinzips der kleinsten Wirkung bringen. In diesem Prinzip hat nämlich der Integrand $L$, die Lagrangesche Funktion, die Bedeutung: kinetische Energie minus potentielle Energie[1]),

$$L = T - V. \tag{13}$$

[1]) Diese einleitende Betrachtung ist natürlich keineswegs neu. Vielmehr ist das Problem der schwingenden Saite immer schon nach dieser Methode behandelt worden. Auch haben die grundlegenden Methoden Hamiltons für die Wellenmechanik von Anfang an eine entscheidende Rolle gespielt. So würde die Idee an sich, die Lösung eines Feldgleichungsproblems zu einem dynamischen Problem des Funktionenraumes zu machen, noch nichts überraschend Neues bedeuten. Was aber hier anscheinend zum erstenmal geschieht, ist der wohl einfache, aber doch entscheidende Schritt, die kanonischen Bewegungsgleichungen in die *selbstadjungierte* Form zu transformieren. Das führt mit einem Schlage zur Aufdeckung des inneren Sinnes der Wellenmechanik — ein Zusammenhang, der in der Tat von abenteuerlicher Schönheit ist.

Wir wollen die Lagrangeschen Gleichungen gar nicht erst aufstellen, sondern gleich zu den kanonischen Gleichungen Hamiltons fortschreiten. Die Hamiltonsche Funktion $H$ hat die Bedeutung der Energiesumme

$$H = T + V, \tag{14}$$

wobei die Impulse $p_k$ eingeführt werden sollen an Stelle der Geschwindigkeiten. Nach der allgemeinen Regel ergibt sich in unserem Falle

$$p_k = \dot{q}_k, \tag{15}$$

indem wir die Koordinaten $A_k$ des Funktionenraumes, die ja den Lagekoordinaten unseres Problems entsprechen, fernerhin mit $q_k$ bezeichnen.

Die Hamiltonsche Funktion wird also:

$$H = \tfrac{1}{2} \sum_m (p_m^2 - m^2 q_m^2) \tag{16}$$

und die kanonischen Bewegungsgleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}_m &= p_m, \\ \dot{p}_m &= m^2 q_m. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

*3. Die Forderung der Selbstadjungiertheit.* Die kanonischen Bewegungsgleichungen Hamiltons sind in vielem leichter zu handhaben als die ursprünglichen Lagrangeschen Gleichungen. Sie lassen sich sofort hinschreiben, wenn wir die fundamentale Hamiltonsche Funktion konstruiert haben, ohne daß wir zweifache Differentiationen auszuführen hätten. Ein besonders weittragender Vorteil der kanonischen Gleichungen ist aber ihre viel weitergehende Invarianz gegenüber Transformationen. Die Lagrangeschen Gleichungen vertragen beliebige Transformationen der Koordinaten $q_k$. Die Hamiltonschen Gleichungen sind invariant gegenüber einer viel weiteren Gruppe von Transformationen, bei denen außer den $q_k$ auch die $p_k$ unabhängig mit transformiert werden können. Wohl kann man nicht eine *beliebige* Transformation der verdoppelten dynamischen Variablen in Anwendung bringen. Aber wir haben die weite Gruppe der „Berührungstransformationen" zur Verfügung, die die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen in ihrer Form unverändert lassen. Die Hamiltonsche Funktion $H$ ist dabei eine Invariante der Transformation:

$$H'(p', q') = H(p, q). \tag{18}$$

Diese Gleichung besagt, daß man die neue Hamiltonsche Funktion für das transformierte System dadurch gewinnt, daß man in der alten Hamiltonschen Funktion die alten dynamischen Variablen auf Grund der Transformationsformeln durch die neuen ersetzt.

Gewöhnlich wird diese Transformierbarkeit des dynamischen Problems dazu verwendet, um die Hamiltonsche Funktion schließlich in eine Konstante umzuformen. Dann sind nämlich die Bewegungsgleichungen unmittelbar gelöst, ohne daß man sie direkt in Anwendung gebracht hätte. Das direkte Integrationsproblem kann auf diese Weise durch ein Transformationsproblem ersetzt werden.

Wir werden uns hier von einem anderen Gesichtspunkte leiten lassen. Alle Operationen der Wellenmechanik spielen sich im Funktionenraum ab und sind mit orthogonalen Funktionensystemen verwachsen. Die Operationen im Funktionenraum werden ganz ausschlaggebend erleichtert durch die orthogonalen Systeme, die der Benutzung von rechtwinkligen Koordinaten entsprechen. Die Matrizen der Quantenmechanik sind durchgehend *hermitesche* Matrizen, während in der Sprache der Differentialgleichungen die Orthogonalität ihren Ausdruck im *selbstadjungierten* Charakter der wellenmechanischen Differentialgleichungen findet. Diese Selbstadjungiertheit ist eine fundamentale Eigenschaft der wellenmechanischen Gleichungen.

Wir werden somit die Möglichkeit der Transformierbarkeit unserer Bewegungsgleichungen dazu verwenden, um dieselben in ein *selbstadjungiertes System* zu verwandeln. Die Definition der Selbstadjungiertheit einer Gleichung geschieht mit Hilfe des fundamentalen sogenannten „Greenschen Satzes". Zu jedem Differentialoperator $D(u)$ kann man eindeutig einen „adjungierten Operator" $\overline{D}(u)$ finden durch die Forderung, daß das Integral

$$\int [u\,D(v) - v\,\overline{D}(u)]\,\mathrm{d}\tau \tag{19}$$

($\mathrm{d}\tau$ das Volumenelement der betreffenden Mannigfaltigkeit) sich in ein *Randuertintegral* verwandeln lassen soll. Hierbei können $u$ und $v$ ganz beliebige, nur eben differenzierbare Funktionen bedeuten. Man kann auch sagen, es soll der Differentialausdruck

$$u\,D(v) - v\,\overline{D}(u) \tag{20}$$

in Form einer reinen Summe von vollständigen Ableitungen nach den unabhängigen Variablen des Problems erscheinen, denn nur dann kann die Gaußsche Integraltransformation unmittelbar in Wirkung treten. In unserem Falle haben wir nur die eine unabhängige Variable $l$, es muß also die rechte Seite eine totale Ableitung nach $l$ werden.

Für eine selbstadjungierte Gleichung gilt nun

$$\overline{D}(u) = D(u), \tag{21}$$

oder etwas allgemeiner, gesetzt den Fall, daß die Gleichung auch imaginäre Koeffizienten enthält:

$$\overline{D}(u) = D^*(u). \tag{22}$$

Das heißt, wir erhalten den adjungierten Operator $\overline{D}$, wenn wir im ursprünglichen Operator jedes $i$ durch $-i$ ersetzen.

Diese Erweiterung ins Komplexe ist unbedingt erforderlich für unsere Zwecke, da eine Gleichung erster Ordnung mit reellen Koeffizienten überhaupt nicht selbstadjungiert sein kann. Die Operation $\mathrm{d}/\mathrm{d}t$ muß notwendigerweise mit $i$ multipliziert (oder dividiert) werden. Hier verstehen wir den Grund, weshalb wir an Stelle der gewöhnlichen Zeit die mit $i$ multiplizierte Zeit als unabhängige Variable eingeführt haben. Nur so können wir unser Gleichungssystem erster Ordnung zu einem selbstadjungierten machen. Hier liegt auch der Grund, weshalb die imaginäre Einheit $i$ unvermeidlich ist für die Wellenmechanik, obwohl für die Welt der Tatsachen nur *reelle* Größen einen unmittelbaren Sinn haben können. Die wellenmechanischen Größen sind kanonische Variablen eines Bewegungsproblems im Funktionenraum und haben darum keinen unmittelbaren Zusammenhang mit den reellen Größen der Beobachtung. Für diese kanonischen Variablen ist die imaginäre Einheit eine unumgängliche Notwendigkeit, weil die kanonischen Gleichungen von *erster* Ordnung sind. Die Lagrangeschen Gleichungen von zweiter Ordnung sind selbstadjungiert mit reellen Koeffizienten. Die Hamiltonschen Gleichungen können es nur für die mit $i$ multiplizierte Zeit sein.

So wird also die Zahl der dynamischen Variablen eigentlich *vervierfacht*, wenn wir alles in reeller Form schreiben. Da aber das Rechnen mit komplexen Größen ebenso erfolgt wie mit gewöhnlichen Zahlen, und die kanonischen Variablen in den Gleichungen immer nur *in sich*, nicht mit ihrem konjugiert komplexen Wert vorkommen, bedeutet das Auftreten komplexer Größen keine unliebsame Erschwerung, und die Variablenzahl ist tatsächlich nur verdoppelt, da wir die komplexen Koordinaten nicht in ihre Bestandteile zu zerlegen brauchen.

Um den Greenschen Satz für unsere Zwecke anzuwenden, müssen wir erstens bedenken, daß nur eine einzige unabhängige Variable $l$ da ist. Es muß also der Ausdruck $uD(v) - vD^*(u)$ in eine totale Ableitung nach $l$ umgewandelt werden. Fernerhin haben wir es mit einem (unendlichen) *System* von Gleichungen zu tun, statt mit *einer* Gleichung. In einem solchen Fall stellt das Produkt $uD(v)$ eine *Summe* dar, indem jede einzelne Gleichung mit einem unbestimmten Faktor multipliziert und dann die Summe ge-

bildet werden muß. Der Ausdruck $uD(v) - vD^*(u)$ ergibt sich darum in folgender Form:

$$\begin{aligned} &\bar{q}_m\left[\dot{q}_m - \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_m}\right] + \bar{p}_m\left[\dot{p}_m + \frac{\partial H}{\partial \bar{q}_m}\right] \\ &- q_m\left[\dot{\bar{q}}_m - \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_m}\right]^* - p_m\left[\dot{\bar{p}}_m + \frac{\partial H}{\partial \bar{q}_m}\right]^*. \end{aligned} \tag{23}$$

Das Summenzeichen über $m$ haben wir weggelassen. Die vier Reihen von Variablen $q_m$, $p_m$, $\bar{q}_m$, $\bar{p}_m$ sind als beliebige, nur eben differenzierbare Funktionen der Zeit zu betrachten. Die totale Ableitung nach $l$ stellt sich unmittelbar ein in folgender Form:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,l}(q_m \bar{q}_m + p_m \bar{p}_m). \tag{24}$$

Die übrigen Glieder enthalten keine Differentiationen, die resultierende Summe muß also identisch verschwinden.

Wir können diese Forderung, die eine ganz bestimmte Bedingung an die Hamiltonsche Funktion $H(p, q)$ stellt, auch explizite angeben. Da wir es nämlich mit *linearen* Gleichungen zu tun haben, müssen die rechten Seiten unserer Gleichungen in den $p$ und $q$ notwendigerweise linear und homogen sein. Wir wollen auch nur lineare Transformationen der $p$ und $q$ in Betracht ziehen, so daß der lineare Charakter unserer Gleichungen erhalten bleiben soll. Dann ist aber die Hamiltonsche Funktion $H(p, q)$ notwendigerweise eine homogene quadratische Form der $p$ und $q$. Eine solche Funktion wird sich allgemein aus drei Teilen zusammensetzen; eine rein quadratische Form der $p$, eine rein quadratische Form der $q$ und eine Bilinearform der $p$ und $q$. Wir können also setzen (unter Weglassung des Summenzeichens über $i$ und $k$):

$$H(p, q) = A_{ik}\, p_i\, p_k + B_{ik}\, q_i\, q_k + C_{ik}\, p_i\, q_k. \tag{25}$$

Die Matrizen $A_{ik}$ und $B_{ik}$ der rein quadratischen Formen können offenbar als *symmetrisch* vorausgesetzt werden:

$$A_{ik} = A_{ki}; \quad B_{ik} = B_{ki}. \tag{26}$$

Bilden wir nun mit dieser Hamiltonschen Funktion die fragliche Summe, so ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} &-2\,A_{ik}\,p_i\,\bar{q}_k + 2\,B_{ik}\,q_i\,\bar{p}_k + C_{ik}(p_i\,\bar{p}_k - q_k\,\bar{q}_i), \\ &+2\,A^*_{ik}\,\bar{p}_i\,q_k - 2\,B^*_{ik}\,\bar{q}_i\,p_k - C^*_{ik}(\bar{p}_i\,p_k - \bar{q}_k\,q_i). \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Dies läßt sich schreiben, unter Zusammenziehung der korrespondierenden Glieder:

$$-2(A_{ik}+B^*_{ik})\,p_i\bar{q}_k+2(A^*_{ik}+B_{ik})\,\bar{p}_i q_k + (C_{ik}-C^*_{ki})(p_i\bar{p}_k-q_k\bar{q}_i). \tag{28}$$

Diese Summe kann identisch nur verschwinden, wenn alle Koeffizienten verschwinden. Das ergibt:

$$\left.\begin{aligned} B_{ik} &= -A^*_{ik},\\ C_{ik} &= C^*_{ki}, \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

oder geschrieben als Matrizengleichung, indem wir die Matrizen der drei quadratischen Formen mit $M_p$, $M_q$, $M_{pq}$ bezeichnen:

$$\left.\begin{aligned} M_p &= -M^*_q,\\ M_{pq} &= \tilde{M}^*_{pq}. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Das Zeichen $\sim$ bedeutet: „transponierte Matrix".

Wir erkennen, daß die eine der rein quadratischen Formen beliebig gegeben sein kann, die andere ist dann schon eindeutig festgelegt. Fernerhin muß die Matrix der Bilinearform eine hermitische Matrix sein. In diesen Forderungen an die Hamiltonsche Funktion haben wir die notwendigen und hinreichenden Bedingungen der Selbstadjungiertheit der kanonischen Bewegungsgleichungen vor uns.

*4. Der Erhaltungssatz.* Setzen wir im Greenschen Satz für die Funktion $v$ eine Lösung der Differentialgleichung

$$D(v)=0. \tag{31}$$

Wir identifizieren ferner $u$ mit $v^*$, die eine Lösung der Gleichung

$$D^*(v^*)=0 \tag{32}$$

darstellt. Es verschwindet dann die linke Seite des Satzes, und aus der rechten Seite muß ein „Erhaltungssatz" resultieren.

In unserem Fall ergibt sich:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}l}\left[\sum_m (q_m q^*_m + p_m p^*_m)\right] = 0, \tag{33}$$

oder:

$$\sum_m (q_m q^*_m + p_m p^*_m) = \text{const}. \tag{34}$$

Wenn wir unseren Funktionenraum, der ja bis jetzt nur die *Koordinaten* $q_k$ enthält, durch den entsprechenden Raum der *Impulse* $p_k$ erweitern, so ist die geometrische Bedeutung dieses Satzes die, daß die Bewegung unseres Punktes im Funktionen-Phasenraum immer so erfolgt, daß sein Abstand vom Zentrum erhalten bleibt. Er bewegt sich also auf einer Kugel. Multi-

plizieren wir nun alle unsere Koordinaten $q_k$ mit den entsprechenden orthogonalen Funktionen, so entsteht eine Funktion $\psi_1$ der vier Raum-Zeit-Variablen. Diese Funktion ist es, die durch die Koordinaten $q_k$ des Konfigurationsraumes repräsentiert wird. Ebenso können wir aber auch eine zweite Funktion $\psi_2$ aufsuchen, die durch die Variablen $p_k$ dargestellt wird, sofern wir auch diese Größen als Koordinaten des Funktionenraumes auftragen (also den Teilraum der Impulskoordinaten in den Konfigurationsraum „hinaufklappen"). Der Erhaltungssatz läßt sich dann unmittelbar mit Hilfe der $\psi$-Funktionen ausdrücken:

$$\int (\psi_1 \psi_1^* + \psi_2 \psi_2^*)\, \mathrm{d}\tau = \text{const.} \tag{35}$$

Zu integrieren ist über den ganzen gegebenen Raum der Variablen $x, y, z$.

Angenommen unser ursprüngliches Variationsprinzip enthält nicht nur *eine* Funktion, sondern eine ***Anzahl*** von Funktionen $\varphi_1\ \varphi_2 \cdots \varphi_r$. Dann werden wir alle diese Funktionen orthogonal zerlegen und wir erhalten im dynamischen Problem eine $r$-fache Reihe von Lagekoordinaten und eine $2r$-fache Reihe von Lage- und Impulskoordinaten. Diese können dann wieder zu Funktionen zusammengesetzt werden. Wir erhalten also jetzt $2r$ verschiedene $\psi$-Funktionen:

$$\psi_1\ \psi_2 \cdots \psi_{2r} \tag{36}$$

und der Erhaltungssatz lautet:

$$\int (\psi_1 \psi_1^* + \psi_2 \psi_2^* + \cdots + \psi_{2r} \psi_{2r}^*)\, \mathrm{d}\tau = \text{const.} \tag{37}$$

Man könnte vermuten, daß es zweckmäßig wäre, die zwei Arten von Funktionen, entsprechend den zwei Gruppen von dynamischen Variablen $q$ und $p$, auseinanderzuhalten. Wir dürfen aber nicht vergessen, daß auch diejenigen Funktionen, die den Lagekoordinaten entsprechen, keineswegs mit den gesuchten Funktionen $\varphi_1\ \varphi_2 \cdots \varphi_r$ übereinzustimmen brauchen, ja nicht einmal übereinstimmen *können*, da wir ja eine Transformation im Funktionenraum durchgeführt haben, wodurch die ursprüngliche Funktion gänzlich umgewandelt wird (die $\psi$-Funktionen sind z. B. komplex, während die ursprünglichen Funktionen reell sind).

*5. Die selbstadjungierte Form der Bewegungsgleichungen im Problem der schwingenden Saite.* Wir kehren zu unserer schwingenden Saite zurück und behandeln es vom neugewonnenen Standpunkt der selbstadjungierten Gleichungen. Wir brauchen nur die Hamiltonsche Funktion selbst zu untersuchen, ob sie den Forderungen genügt, die ein selbstadjungiertes System vorschreibt. Wir erhielten die Hamiltonsche Funktion unseres Problems in der Form:

$$H = \tfrac{1}{2}\,(p_m^2 - m^2 q_m^2). \tag{38}$$

(Die Summation über $m$ soll immer weggelassen werden.) Der Faktor $m^2$ der Variablen $q_m^2$ zeigt, daß die Forderung der Selbstadjungiertheit nicht erfüllt ist. Wir wollen also eine Berührungstransformation ausführen, die die Gleichung in die selbstadjungierte Form überführen soll. Dabei wollen wir die Unabhängigkeit der orthogonalen Dimensionen des Funktionenraumes wahren und nur Transformationen zwischen konjugierten Paaren von Variablen betrachten, d. h. zwischen zusammengehörigen $p_m$ und $q_m$.

Eine lineare Berührungstransformation eines einzigen Paares von konjugierten Variablen $p$ und $q$ ist nur durch eine einzige Bedingung eingeschränkt; die Determinante der linearen Transformation muß 1 sein. Die quadratische Form, welche die Hamiltonsche Funktion bildet, wird in eine neue Form mit neuen Koeffizienten übergeführt. Dabei ergibt sich nur eine einzige Einschränkung: die Determinante der neuen Form muß unverändert bleiben, da sie sich mit dem Quadrat der Transformationsdeterminante multipliziert, die aber der Voraussetzung nach 1 ist. Wir erhalten also unsere transformierte Funktion in folgender Form:

$$\tfrac{1}{2}\,(A_m\,p_m^2 + B_m\,q_m^2 + 2\,C_m\,p_m\,q_m) \tag{39}$$

mit der einzigen Bedingung:

$$A_m\,B_m - C_m^2 = -\,m^2. \tag{40}$$

Die Anwendung der allgemeinen Forderungen (30) der Selbstadjungiertheit ergibt für unseren Fall:

$$\left.\begin{aligned} B_m &= -\,A_m^*, \\ C_m &= C_m^*. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Es muß also $C_m$ reell sein. Fernerhin wollen wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} A_m &= \alpha_m + i\,\beta_m, \\ B_m &= -\,(\alpha_m - i\,\beta_m). \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Dann kann also unsere transformierte Hamiltonsche Funktion in folgender Form angesetzt werden:

$$\tfrac{1}{2}\,[(\alpha_m + i\,\beta_m)\,p_m^2 - (\alpha_m - i\,\beta_m)\,q_m^2 + 2\,\gamma_m\,p_m\,q_m], \tag{43}$$

wobei die reellen Koeffizienten $\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$ folgender Bedingung gehorchen müssen:

$$\alpha_m^2 + \beta_m^2 + \gamma_m^2 = m^2. \tag{44}$$

*6. Die Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen als kanonische Bewegungsgleichungen des Funktionenraumes.* Die Lagekoordinaten $q_m$ unseres Problems können nun unter Multiplikation mit $e^{imx}$ und Sum-

mation zu einer einzigen Funktion $u(x, l)$ zusammengefaßt werden. Dasselbe kann mit den Impulskoordianten $p_m$ geschehen, die eine Funktion $v(x, l)$ ergeben sollen. Wir wollen versuchen, für diese Funktionen selbst eine charakterisierende Differentialgleichung zu finden. Es sollen also die kanonischen Bewegungsgleichungen für die Koordinaten ersetzt werden durch eine einzige partielle Differentialgleichung für die resultierenden Funktionen $u$ und $v$. Wir wissen im voraus, daß auch diese Gleichung selbstadjungiert sein wird. Die Frage ist nur, ob sie überhaupt *existiert*. Denn nur in speziellen Fällen werden wir die Koeffizienten der Bewegungsgleichungen in einen Differentialoperator umwandeln können. Die Multiplikation mit $m$ kann ersetzt werden durch die Operation $\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}$. Tritt aber ein Koeffizient, z. B. von der Form $\sqrt{m^2+\alpha^2}$ auf, so ist die Überführung in einen Differentialoperator nicht möglich. Wir müssen also versuchen, in unseren Bewegungsgleichungen nur *rationale* Koeffizienten zuzulassen. Wir haben ja die Parameter der Berührungstransformation noch frei und können sehen, ob wir dieselben so bestimmen können, daß die Koeffizienten rationalisiert werden. In unseren Beispielen wird das der Fall sein, allgemein besteht jedoch eine solche Möglichkeit nicht. Während also die kanonischen Bewegungsgleichungen für die Koordinaten immer existieren und auch leicht in die selbstadjungierte Form gebracht werden können, ist es nicht immer möglich, diese Gleichungen durch eine Differentialgleichung für die $\psi$-Größen (so können wir sie nennen, denn es sind tatsächlich die wellenmechanischen Größen) zu ersetzen.

In unserem Problem der schwingenden Saite gelingt die Rationalisierung in der Tat. Die noch unbestimmten Parameter $\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$ der Hamiltonschen Funktion haben nur der einen Bedingung (44) zu genügen. Wir erhalten also einen rationalen Koeffizienten, wenn wir zwei der Parameter gleich Null wählen, den dritten gleich $m$. Es ergeben sich dementsprechend drei mögliche selbstadjungierte partielle Differentialgleichungen, die mit unserer Ausgangsgleichung (6):

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial l^2} = 0,$$

dynamisch gekoppelt sind. Wählen wir insbesondere den Fall:

$$\alpha_m = 0, \quad \beta_m = m, \quad \gamma_m = 0, \tag{45}$$

so erhalten wir für die Hamiltonsche Funktion den Ausdruck:

$$H = \frac{i}{2} m (p_m^2 + q_m^2). \tag{46}$$

Die kanonischen Bewegungsgleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}_m &= i m p_m, \\ \dot{p}_m &= -i m q_m \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

und werden in folgende Differentialgleichung übergeführt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial l} &= \frac{\partial v}{\partial x}, \\ \frac{\partial v}{\partial l} &= -\frac{\partial u}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

Diese bekannten „Fundamentalgleichungen von Cauchy und Riemann" der komplexen Funktionentheorie erscheinen also hier als Ausdruck der Hamiltonschen kanonischen Gleichungen desjenigen dynamischen Problems, das mit der zweidimensionalen Potentialgleichung verbunden ist. Die zwei partiellen Differentialgleichungen (48) sind dem unendlichen System (47) der kanonischen Bewegungsgleichungen vollständig äquivalent.

7. *Übertragung ins Vierdimensionale. Die Diracsche Gleichung ohne Massenglied.* Jetzt wollen wir dieselbe Methode ohne jede Änderung auf die vierdimensionale Potentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial l^2} = 0 \tag{49}$$

übertragen und wieder die kanonischen selbstadjungierten Bewegungsgleichungen dieses Problems aufsuchen. Wir haben jetzt allerdings nach den drei räumlichen Koordinaten $x, y, z$ zu analysieren und entsprechend eine dreifache Fouriersche Summe in Anwendung zu bringen. Unser Variationsprinzip lautet wieder:

$$\delta \int \left[ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial l}\right)^2 \right] \mathrm{d}\tau \, \mathrm{d}l = 0 \tag{50}$$

und wir können die Lagrangesche Funktion und auch die Hamiltonsche Funktion genau nach dem früheren Schema bilden. Wir erhalten:

$$H = \tfrac{1}{2}\left[p^2 - (m^2 + n^2 + s^2)\, q^2\right] \tag{51}$$

mit den drei ganzen Zahlen $m, n, s$, entsprechenden Differentiationen nach $x, y, z$. Wir müßten allerdings $p$ und $q$ auch mit den Indizes $m, n, s$ versehen. Da aber die $m, n, s$ sowieso in den Gleichungen vorkommen und immer nur mit ihrem *eigenen* $p$ und $q$ verbunden sind, kann es nicht zu Verwechslungen führen, wenn wir die Indizes weglassen, indem wir vereinbaren, unter $p$ und $q$ immer diejenigen Paare konjugierter Variablen zu verstehen, die zu einem bestimmten Wertetripel $m, n, s$ gehören.

Eine Berührungstransformation führt die Hamiltonsche Funktion wieder in die selbstadjungierte Form (43) über, wobei die Bedingung (44) für die Koeffizienten jetzt folgendermaßen lauten muß:

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = m^2 + n^2 + s^2. \tag{52}$$

Wieder ist eine Rationalisierung möglich, und zwar abgesehen von Vertauschungen der Reihenfolge und Änderung des Vorzeichens in *eindeutiger* Weise[1]). Wir setzen:

$$\alpha = m, \quad \beta = n, \quad \gamma = s \tag{53}$$

und erhalten als Resultat die folgende Hamiltonsche Funktion:

$$H = {}^1/_2 [(m + in)\, p^2 - (m - in)\, q^2 + 2\, s\, pq)]. \tag{54}$$

Die Bewegungsgleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} &= (m + in)\, p + s\, q, \\ \dot{p} &= (m - in)\, q - s\, p. \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Die Koordinaten $q$ sollen zur Funktion $\psi_1$, die Koordinaten $p$ zur Funktion $\psi_2$ zusammengefaßt werden. Die Überführung in eine Differentialgleichung ist unmittelbar möglich, und wir erhalten als Darstellung der selbstadjungierten kanonischen Bewegungsgleichungen unseres Problems, geschrieben als partielle Differentialgleichung, das folgende System:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \psi_1}{\partial l} &= -i \frac{\partial \psi_2}{\partial x} + \frac{\partial \psi_2}{\partial y} - i \frac{\partial \psi_1}{\partial z}, \\ \frac{\partial \psi_2}{\partial l} &= -i \frac{\partial \psi_1}{\partial x} - \frac{\partial \psi_1}{\partial y} + i \frac{\partial \psi_2}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

Dieses System von zwei gekoppelten selbstadjungierten Differentialgleichungen ist schon mit der Diracschen Gleichung eng verwandt. Wir können nämlich die vier Diracschen Gleichungen in folgender Form hinschreiben[2]):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \psi_1}{\partial l} + i \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - \frac{\partial \psi_2}{\partial y} + i \frac{\partial \psi_1}{\partial z} + \sigma \psi_3 &= 0, \\ \frac{\partial \psi_2}{\partial l} + i \frac{\partial \psi_1}{\partial x} + \frac{\partial \psi_1}{\partial y} - i \frac{\partial \psi_2}{\partial z} + \sigma \psi_4 &= 0, \\ \frac{\partial \psi_3}{\partial l} - i \frac{\partial \psi_4}{\partial x} + \frac{\partial \psi_4}{\partial y} - i \frac{\partial \psi_3}{\partial z} + \sigma \psi_1 &= 0, \\ \frac{\partial \psi_4}{\partial l} - i \frac{\partial \psi_3}{\partial x} - \frac{\partial \psi_3}{\partial y} + i \frac{\partial \psi_4}{\partial z} + \sigma \psi_2 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

[1]) Vgl. hierzu die Fußnote zu Gleichung (79).

[2]) Siehe z. B. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, S. 171. Leipzig, Hirzel, 1928. Die $x$- und $z$-Koordinate erscheint dort mit umgekehrtem Vorzeichen, was natürlich ohne Belang ist.

Das letzte Glied der Gleichung repräsentiert das „Massenglied" mit der Konstante $\sigma$, deren Bedeutung ist:

$$\sigma = \frac{2\pi}{h} mc. \tag{58}$$

Setzt man $\sigma = 0$, so reduzieren sich die beiden Paare der Gleichung auf nur *ein* Paar, da das zweite Paar in das erste übergeht, wenn $l$ durch $-l$ ersetzt wird. Die zwei Gleichungen für $\psi_1$ und $\psi_2$ sind vollständig identisch mit unseren zwei Gleichungen, welche die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen des mit dem vierdimensionalen Potential verbundenen dynamischen Problems darstellen.

*8. Das Massenglied der Diracschen Gleichung. Ersetzung des skalaren Potentials durch das Vektorpotential.* Die Potentialfunktion stellt sich in der Physik in etwas anderer Form ein. Das fundamentale Gebilde ist kein skalares, sondern ein *vektorielles* Potential. Das Wirkungsprinzip des elektromagnetischen Feldes hat folgende Lagrangesche Funktion:

$$L = \frac{1}{4}\int \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha}\right)^2 \mathrm{d}\tau. \tag{59}$$

wo die Indizes $\alpha, \beta$ von 1 bis 4 laufen, indem die vier Koordinaten und die vier Komponenten des Vektorpotentials homogen durchnumeriert werden. Der Integrand, die Differenz von magnetischer und elektrischer Energiedichte, hat eine vierdimensionale invariante Bedeutung.

Unser Integral kann noch in etwas anderer Form geschrieben werden, durch Auswertung des Quadrates. Das „gemischte" Glied

$$\frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta}\frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha} \tag{60}$$

läßt sich bei der vierdimensionalen Integration über Raum und Zeit infolge der Kontinuitätsgleichung in ein Randwertintegral überführen und ist darum für unser Variationsproblem ohne Belang. Die Lagrangesche Funktion unseres Wirkungsprinzips kann also in folgender Form angesetzt werden:

$$L = \tfrac{1}{2}\int \sum_{\alpha=1}^{4} |\operatorname{grad} \varphi_\alpha|^2 \,\mathrm{d}\tau, \tag{61}$$

wobei die Operation „grad" im vierdimensionalen Sinne zu verstehen ist:

$$|\operatorname{grad}|^2 = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial l}\right)^2. \tag{62}$$

Der einzige Unterschied, verglichen mit unserem früheren skalaren Wirkungsprinzip ist, daß die eine $\varphi$-Funktion durch die vier Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$

ersetzt wurde. Das bedingt eine vierfache Reihe von $q$-Größen und entsprechend eine vierfache Reihe von konjugierten $p$-Größen. Die Hamiltonsche Funktion ist aber *additiv* aus den vier Komponenten des Vektorpotentials aufgebaut, so daß diese unabhängig voneinander variiert werden können.

Das „Massenglied" der Diracschen Gleichung ist in diesem Wirkungsprinzip noch nicht enthalten. Um es einzuführen, müssen wir unsere Lagrangesche Funktion durch ein Glied ergänzen, das wir als die „mechanische Energie" des Feldes interpretieren können. Wir setzen nämlich:

$$L = \tfrac{1}{2} \int \sum_{\alpha=1}^{4} [|\operatorname{grad} \varphi_\alpha|^2 + \sigma^2 \varphi_\alpha^2] \, \mathrm{d}\tau. \tag{63}$$

Die Hamiltonsche Funktion des korrespondierenden dynamischen Problems hat nun folgende Form:

$$H = \tfrac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{4} [p_\alpha^2 - (m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2) q_\alpha^2]. \tag{64}$$

Wir können wieder unsere Berührungstransformation ausführen, indem wir vorerst nur *zusammengehörige* Paare $p_\alpha, q_\alpha$ transformieren. Dann erhalten wir z. B. für $p_1, q_1$ wieder eine quadratische Form von der Beschaffenheit

$$H_1 = \tfrac{1}{2} [A p_1^2 + B q_1^2 + 2 C p_1 q_1] \tag{65}$$

mit der Bedingung

$$A B - C^2 = -(m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2). \tag{66}$$

Hätten wir das skalare Potential allein zur Verfügung, so könnten wir eine Rationalisierung nicht mehr durchführen. Denn die Forderung, unser System selbstadjungiert zu machen, würde wieder die Bedingungen (41) nach sich ziehen und wir hätten für die Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma$ diesmal die folgende Gleichung zu lösen:

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2. \tag{67}$$

Hier ist eine rationale Zerlegung nicht mehr möglich.

Wir können nun aber eine weitere, etwas allgemeinere Transformation in Anwendung bringen, indem wir die beiden Paare $p_1 q_1$ und $p_2 q_2$, gehörig zu denselben $m, n, s$, mit einander in Wechselwirkung treten lassen. Wir begnügen uns mit einer bloßen Koordinatentransformation der $q_1, q_2$, die unserem allgemeinen Programm entsprechend nur linear sein kann. Wir wollen die Determinante der Transformation als 1 voraussetzen. Die konjugierten Impulse $p_1, p_2$ transformieren sich „kontravariant", d. h, nach der *reziproken, transponierten* Transformation.

Es sei nun der dem zweiten Freiheitsgrad $\varphi_2$ entsprechende Teil der Hamiltonschen Funktion in folgende Form transformiert:

$$H_2 = \tfrac{1}{2}(B p_2^2 + A q_2^2 + 2 C p_2 q_2). \tag{68}$$

Der Platzwechsel von $A$ und $B$ ist in der Tat gestattet, da er sich mit der Bedingung (66) verträgt. In der Summe $H_1 + H_2$ erscheint im letzten Glied die Summe

$$p_1 q_1 + p_2 q_2, \tag{69}$$

die durch unsere Transformation nicht geändert wird. Ferner kann die quadratische Form

$$B q_1^2 + A q_2^2 \tag{70}$$

infolge der Koordinatentransformation in eine beliebige neue Form

$$B' q_1^2 + A' q_2^2 + 2\delta q_1 q_2 \tag{71}$$

übergeführt werden, sofern die Determinantenbedingung

$$A' B' - \delta^2 = A B \tag{72}$$

erfüllt ist. Wir haben also einen neuen Parameter $\delta$ gewonnen. Andererseits wird die quadratische Form der $p$

$$A p_1^2 + B p_2^2 \tag{73}$$

durch die reziproke Transformation übergeführt in

$$A' p_1^2 + B' p_2^2 - 2\delta p_1 p_2. \tag{74}$$

Die resultierende Hamiltonsche Funktion, sofern wir nur die Freiheitsgrade $\varphi_1$ und $\varphi_2$ berücksichtigen, baut sich demnach als Resultat unserer zwei Transformationen folgendermaßen auf, abgesehen vom Faktor $^1/_2$:

$$A' p_1^2 + B' q_1^2 + B' p_2^2 + A' q_2^2 + 2C(p_1 q_1 + p_2 q_2) - 2\delta(p_1 p_2 - q_1 q_2). \tag{75}$$

Nun können wir die Bedingungen (30) der Selbstadjungiertheit wieder in Anwendung bringen, die verlangen:

$$\left.\begin{aligned} B' &= -A'^*, \\ \delta &= \delta^*, \\ C &= C^*. \end{aligned}\right\} \tag{76}$$

Wir setzen wieder:

$$\left.\begin{aligned} A' &= \alpha + i\beta, \\ B' &= -(\alpha - i\beta), \\ C &= \gamma. \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

und erhalten für die vier reellen Konstanten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ die folgende Bedingung, als Folge von (72) und (66):

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2 = m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2, \tag{78}$$

die sich nun tatsächlich rational lösen läßt durch die Annahme[1]):

$$\alpha = m, \quad \beta = n, \quad \gamma = s, \quad \delta = \sigma. \tag{79}$$

In die Hamiltonsche Funktion eingesetzt ergibt sich:

$$\begin{aligned} H_{12} = \tfrac{1}{2}[&(m + in)(p_1^2 + q_2^2) - (m - in)(p_2^2 + q_1^2) \\ &+ 2s(p_1 q_1 + p_2 q_2) - 2\sigma(p_1 p_2 - q_1 q_2)]. \end{aligned} \tag{80}$$

Sie gibt Veranlassung zu folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}_1 &= (m + in)\, p_1 + s q_1 - \sigma p_2, \\ \dot{p}_1 &= (m - in)\, q_1 - s p_1 - \sigma q_2, \\ \dot{q}_2 &= -(m - in)\, p_2 + s q_2 - \sigma p_1, \\ \dot{p}_2 &= -(m + in)\, q_2 - s p_2 - \sigma q_1. \end{aligned}\right\} \tag{81}$$

Die Umsetzung in eine Differentialgleichung kann unmittelbar erfolgen, indem wir vier Funktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ einführen, entsprechend der vierfachen Reihe von Variablen $q_1, q_2, p_1, p_2$ und die Multiplikation mit $m, n, s$ ersetzen durch die Operationen

$$\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial z}.$$

Das Resultat brauchen wir nicht erst explizite hinzuschreiben, da wir es schon einmal hingeschrieben haben. Wir erhalten nämlich exakt die Diracsche Gleichung (57), falls wir folgende Zuordnung vornehmen:

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= \psi_1, \quad q_2 = \psi_4, \\ p_1 &= \psi_2, \quad p_2 = \psi_3. \end{aligned}\right\} \tag{82}$$

(Der vertauschten Reihenfolge der Bezeichnung $\psi_4, \psi_3$ entsprechend müssen wir auch die Reihenfolge unserer letzten zwei Gleichungen vertauschen.)

Die zwei Komponenten $\varphi_1, \varphi_2$ des Vektorpotentials genügen also schon, um zur Diracschen Gleichung zu gelangen und ein in sich abgeschlossenes selbstadjungiertes System zu bilden. Für die Komponenten $\varphi_3, \varphi_4$ können wir ganz dieselbe Behandlung durchführen mit demselben

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Ich verdanke Herrn Prof. W. Maier (Purdue University Lafayette) den Hinweis, daß die Vermutung, die Zerlegung (79) wäre die einzige, die zu rationalen Koeffizienten führt, irrtümlich ist. In der Tat kann die Gleichung (78) als Ausdruck der invarianten „Entfernung" einer vierdimensionalen orthogonalen Transformation aufgefaßt werden. Das heißt, die vier Operationen $m, n, s, \sigma$ können noch einer beliebigen orthogonalen Drehung unterworfen werden. Man erhält so die normale Vieldeutigkeit, die mit der Diracschen Gleichung verbunden ist, wenn man die vier Koeffizienten der ursprünglichen nicht-kommutativen Gleichung durch Matrizen repräsentiert. Dieselbe Bemerkung bezieht sich auf die rationalen und linearen Auflösungsmöglichkeiten der Gleichung (52), wo die Gruppe der dreidimensionalen Drehungen freibleibt.

Resultat, wobei wir vier neue, von den ersten ganz unabhängige kanonische Variable $\psi_5 \dots \psi_8$ einzuführen haben. Das heißt, wir erhalten tatsächlich die Diracsche Gleichung *zweimal*. Es bewahrheitet sich so die Vermutung des Verfassers, die er schon früher einmal, von einer ganz anderen Seite kommend, ausgeführt hatte, daß die Diracsche Gleichung verdoppelt werden muß. Damals war es ihm darum zu tun, die $\psi$-Größen durch Gebilde zu ersetzen, die eine normale Kovarianz in der Raum-Zeit-Welt befolgen[1]). Dabei ergab sich ein zum Maxwellschen analoges Gleichungssystem, das jedoch nur im feldfreien Fall eine einfache Deutung zuließ. Wir sehen jetzt, daß diesen Bemühungen tatsächlich keine Bedeutung zukommt, da sie aus einer falschen Vorstellung entspringen. Die $\psi$-Größen brauchen mit den gewöhnlichen raum-zeitlichen Größen unmittelbar gar nichts zu tun zu haben. Ihr Dasein spielt sich von Anfang an im Funktionenraum ab, ihre Kovarianz ist eine Kovarianz im *Funktionenraum*, nicht im gewöhnlichen Raum. Sie sind die kanonisch konjugierten Variablen eines dynamischen Problems des Funktionenraumes, wobei dieses Problem allerdings aus einem ganz natürlichen feldtheoretischen Problem der normalen Raum-Zeit-Welt hervorwächst.

*9. Diracsche Gleichung und Riemannsche Metrik.* Wir haben die Diracsche Gleichung nur für das „freie Elektron", d. h. für den feldfreien Fall, abgeleitet und wir wollen hier nicht versuchen, die Ergänzung durch das äußere Feld vorzunehmen. Es ist nämlich kaum zu bezweifeln, daß dieses „äußere Feld" dadurch bedingt ist, daß wir in einem rein euklidischen Kontinuum operiert haben, während die wirkliche Geometrie der Welt eine Riemannsche Struktur realisiert. Hier ist der Punkt, wo die Wellenmechanik in die Relativitätstheorie überspielt, ja vielleicht die direkte dynamische Lösung der durch ein Hamiltonsches Prinzip beherrschten Riemannschen Geometrie der Natur darstellt. Verfasser ist überzeugt, daß hier jene Feldtheorie in Aktion treten muß, die er vor nicht langer Zeit entdeckt hat[2]). Diese Theorie unterscheidet sich von der Einsteinschen Gravitationstheorie dadurch, daß im Wirkungsprinzip die fundamentale Invariante $R$ der Einsteinschen Theorie durch die quadratische Invariante

$$R_{ik}\, R^{ik} \tag{83}$$

ersetzt wird. Man kann zeigen, daß für schwache Felder in erster Näherung

$$R_{ik} = \frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i} \tag{84}$$

[1]) Cornel Lanczos, ZS. f. Phys. **57**, 447, 474, 484, 1929.
[2]) Cornel Lanczos, ebenda **73**, 147, 1931; **75**, 63, 1932.

gilt, wobei der Vektor $\Phi_i$ als das elektromagnetische Vektorpotential gedeutet wurde. Das Hamiltonsche Prinzip dieses Feldes ist also sehr analog zu jenem Wirkungsprinzip, das wir im elektromagnetischen Felde vorfinden und das wir auch für die Ableitung der Diracschen Gleichung in Anwendung brachten. Die Lagrangesche Funktion ist jetzt in erster Näherung gegeben durch

$$\int \left(\frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x_\alpha}\right)^2 \mathrm{d}\tau, \tag{85}$$

und da das „gemischte Glied" wieder infolge der Kontinuitätsbedingung herausfällt, ist der Vorzeichenwechsel von der antisymmetrischen zur symmetrischen Kombination ohne Belang.

Das „Massenglied" ist allerdings in dieser Näherung nicht enthalten. Es deutet darauf hin, daß wir in zentralen Feldern der Materie mit starken Krümmungen zu rechnen haben. Wir dürfen nicht vergessen, daß alle unsere Linearisierungen nur *erste Näherungen* sind, die keinesfalls die Konstitution der Materie wiedergeben können. Sie drücken nur die relativ schwachen Störungen der stark nichtlinearen Grundfelder aus. Es scheint der glückliche Umstand zu bestehen — ein Umstand, der vielleicht unsere ganze theoretische Physik erst ermöglicht —, daß die stark nichtlinearen Grundfelder, auf denen sich die Materie aufbaut, gleichzeitig einen sehr *stabilen* Charakter haben, so daß die dynamischen Wirkungen nur relativ schwache *Störungen* dieser statischen Felder darstellen und der Behandlung durch lineare Gleichungen zugänglich sind. Man könnte die Situation durch die ungeheure statische Energie $mc^2$ verbildlichen, die mit der Masse $m$ verbunden ist und doch für die meisten Wechselwirkungen belanglos ist, da sie durch ihre ungeheure *Stabilität* nicht aktiv in Erscheinung tritt. In ähnlicher Weise haben wir wohl das Massenglied des Wirkungsprinzips als einen sehr summarischen Ausdruck der inneren Krümmungen der Materie aufzufassen.

Obwohl das Problem der durch das äußere Feld ergänzten Gleichung noch gänzlich ungelöst ist, können doch einige charakteristische Punkte angeführt werden, in denen die hier gewonnene neue Interpretation der $\psi$-Funktionen zu anderen Resultaten führen muß als die übliche Theorie. Wir werden im Fall starker Störungen überhaupt keine Differentialgleichung für die $\psi$-Funktion erwarten können, da wir gesehen haben, daß jener Prozeß der Rationalisierung der Koeffizienten, der für die Existenz einer Differentialgleichung notwendig war, im allgemeinen nicht zu bestehen braucht. Es scheint mir nicht unpassend, ein solches dynamisches Problem des

Funktionenraumes ein „nichtholonomes" zu nennen, da wohl die kanonischen selbstadjungierten Bewegungsgleichungen für die einzelnen Koordinaten bestehen, diese aber nicht zu einer Differentialgleichung für die resultierende $\psi$-Funktion zusammengefaßt werden können.

Ein anderer charakteristischer Punkt ist die Verdoppelung der Diracschen Gleichung, das System von acht Gleichungen und acht $\psi$-Größen, was durch die Zahl 4 der Komponenten des Vektorpotentials notwendig wurde. Die beiden Gleichungssysteme für je 4 $\psi$-Funktionen fielen als unabhängig auseinander. Bei Einführung einer metrischen Störung ist diese Unabhängigkeit nicht mehr zu erwarten, die beiden Systeme müssen in Wechselwirkung miteinander treten. Hier scheint ein charakteristischer Punkt vorzuliegen, der möglicherweise eine Entscheidung gestattet zwischen dem üblichen axiomatischen Aufbau der Wellenmechanik und der hier entdeckten neuen Interpretation.

*10. Normalkoordinaten und Quantenzustände.* Da die Lagrangesche Funktion unseres dynamischen Problems eine rein quadratische Form der Geschwindigkeiten und auch eine rein quadratische Form der Lagekoordinaten ist, so erhalten wir in jeder Variablen einfache harmonische Schwingungen. Das System ist also auf „Normalkoordinaten" gebracht. Hätten wir nach einem anderen orthogonalen System als nach den Fourierfunktionen analysiert, so würde fürs erste die „potentielle Energie" als eine *allgemeine* quadratische Form erscheinen, die wir aber nachträglich durch eine entsprechende orthogonale Transformation in die Diagonalform überführen könnten, so daß schließlich die Normalkoordinaten wieder eingeführt wären. Diese Normalkoordinaten bilden ein vollständiges orthogonales Funktionensystem des Funktionenraumes. Jedes Wirkungsprinzip, auch mit nicht konstanten Koeffizienten, wird seine eigenen Normalkoordinaten mit sich bringen, d. h. das natürliche Funktionensystem, das mit dem Problem verbunden ist. Diese orthogonalen Funktionen sind jedoch *noch nicht* die „Quantenzustände" des Problems. Die $\psi$-Größen, die das Problem wellenmechanisch beschreiben, sind ja nicht unmittelbar die Lagekoordinaten gewesen, sondern die kanonisch konjugierten Koordinaten $q$ und $p$, sie umfassen also nicht den *Konfigurationsraum* $q$ allein, der dem Funktionenraum entspricht, sondern den durch den *Impulsraum* $p$ ergänzten *Phasenraum* $(q, p)$. Ihre Orthogonalität ist eine Orthogonalität in *diesem* Raum, was uns ja schon der Erhaltungssatz (34) nahelegt. In der Tat, dieselbe Greensche Umformung, die den Erhaltungssatz lieferte, ergibt folgende Beziehung, wenn wir die selbstadjungierten Bewegungsgleichungen in der Zeit separieren auf Grund eines $e^{\omega t}$-Faktors und in die Greensche

Gleichung als $u$ und $v$ die zu zwei verschiedenen Frequenzen $\omega_1$ und $\omega_2$ gehörenden Lösungen $(q^{(1)}, p^{(1)})$ und $(q^{(2)}, p^{(2)})$ einführen:

$$\sum_m (q_m^{(1)} q_m^{(2)*} + p_m^{(1)} p_m^{(2)*}) = 0. \tag{86}$$

Die „Quantenzustände" sind also mit den Normalkoordinaten des ursprünglichen Lagrangeschen Problems gar nicht identisch. Auch der $q$-Teil für sich ergibt keineswegs die Normalkoordinaten, da wir notwendigerweise erst eine Berührungstransformation ausführen mußten, um die kanonischen Gleichungen in die selbstadjungierte Form überzuführen.

Das einzige, was gemeinsam geblieben ist, sind die *Frequenzen*, in denen wir separieren, da ja die Zeit nicht transformiert wurde. Das ist von grundlegender Bedeutung, da ja gerade die Frequenzen das unmittelbar mit der Erfahrung zusammenhängende Element darstellen. Für die in der Wellenmechanik als „Übergangswahrscheinlichkeiten" interpretierten Integrale ist mir eine invariante Deutung noch nicht gelungen.

Es möge auch darauf hingewiesen werden, daß nicht nur die Differentialgleichung der $\psi$-Größen mit der Differentialgleichung der Funktion $\varphi$ nichts unmittelbar zu tun hat, sondern auch die daraus durch nochmalige Differentiation eventuell ableitbare Gleichung zweiter Ordnung wird von der ursprünglichen Gleichung abweichen. In unserem einfachen Beispiel mit konstanten Koeffizienten trifft letzteres allerdings zu, doch können wir das allgemein nicht erwarten. Freilich ist die Differentialgleichung der $\psi$ eine selbstadjungierte Gleichung und darum aus einem Hamiltonschen Prinzip ableitbar. Aber dieses Wirkungsprinzip hat mit dem ursprünglichen Wirkungsprinzip nichts zu tun. Man erkennt so, daß alle Bemühungen a priori zur Erfolglosigkeit verurteilt sein müssen, die sich zur Aufgabe stellen, Metrik und $\psi$-Gleichung aus einem gemeinsamen Wirkungsprinzip abzuleiten, um die allgemein kovariante Formulierung der $\psi$-Gleichungen zu finden. Es werden da zwei gänzlich heterogene Größen in einen Zusammenhang gebracht, der ihrer inneren Struktur widerspricht. Obwohl andererseits sehr wohl die Möglichkeit besteht, daß die $\psi$-Größen aus einem metrischen Problem entspringen — und offenbar ist *das* ihre tiefste Bedeutung —, nämlich die wellenmechanische Lösung zu geben für das metrische Problem der Natur. Die $g_{ik}$ einer Riemannschen Mannigfaltigkeit werden durch ein Hamiltonsches Prinzip beherrscht. Dieses Prinzip wird zu einem Prinzip der kleinsten Wirkung in der Dynamik des Funktionenraumes umgedeutet. Die $\psi$-Größen stellen die kanonisch konjugierten und selbstadjungierten dynamischen Variablen dieses Problems dar. Freilich tritt das fundamentale Problem in Wirklichkeit nur *teilweise*

in Erscheinung, da praktisch nur die relativ schwachen *Störungen* die physikalischen Erscheinungen bedingen, die sich infolge der Wechselwirkung der Materie den fundamentalen metrischen Feldern überlagern und durch lineare Gleichungen beschreibbar sind[1]).

*11. Das Mehrkörperproblem im Funktionenraum. Die Fermi-Diracsche Statistik.* Wir wollen nun nicht mehr ein Elektron allein betrachten, sondern noch ein zweites Elektron in den Funktionenraum setzen. Unsere dynamische Aufgabe lautet dann, statt *einer* Weltlinie die Weltlinie von *zwei* Punkten zu variieren. Wir wissen aber andererseits, daß das Resultat unserer Rechnung nichts Neues ergeben kann: unsere Gleichungen sind linear, es gilt das einfache Superpositionsprinzip, die Felder durchdringen sich ohne jede Störung. Die Folge der ungestörten Superposition ist, daß die Elektronen ihre Individualität verlieren. Wir können nicht entscheiden, ob etwa *ein* Elektron die Superposition von zwei Quantenzuständen repräsentiert, oder ob *zwei* Elektronen in je einem Quantenzustand sitzen. Es steht uns nur die *Summe* der Koordinaten zur Verfügung, die eine eindeutige Zerlegung nach den einzelnen Individuen nicht erlaubt. In unserem Variationsprinzip zeigt sich das in Form einer „Entartung", indem in die zu variierende Funktion nur die Summe der Koordinaten eingeht, nicht die Koordinaten selbst. Die Zahl der Freiheitsgrade des Systems wird nur *scheinbar* erhöht, in Wirklichkeit ist unser Problem unverändert geblieben, sofern wir nur die Summe der Koordinaten als neue Variable einführen.

Nun gibt es aber einen Umstand, der die Elektronen ihre Individualität *dennoch* bewahren läßt. Wir wissen, daß unser quadratisches Wirkungsprinzip, das zu rein linearen Gleichungen führt, nur eine *erste Näherung* zur Wirklichkeit darstellt, tatsächlich aber durch Glieder höherer Ordnung ergänzt werden muß. Das heißt, die Elektronenfelder superponieren sich *nicht* ungestört, es besteht zwischen ihnen eine schwache Wechselwirkung, die wir als *Störung* behandeln können. Diese Störung hebt nun die dynamische Entartung auf, da in die Wechselwirkungsenergie nunmehr nicht allein die Summe $q^{(1)} + q^{(2)}$ der Koordinaten, sondern die Koordinaten $q^{(1)}, q^{(2)}$ *selbst* eingehen.

Wir haben es also hier mit einem mechanischen *Störungsproblem* zu tun. Dabei hat die Tatsache, daß das ungestörte Problem entartet ist, eine eigentümliche Konsequenz. Wir beobachten einen charakteristischen Unterschied,

[1]) Es ist wichtig zu bemerken, daß die angewandte dynamische Umdeutung im Funktionenraum und die ganzen Methoden der Hamiltonschen Dynamik *nicht* an die Linearität der resultierenden Gleichungen gebunden sind, sich vielmehr unverändert auch auf nicht-lineare Probleme übertragen lassen.

wenn wir unser Störungsproblem des Funktionenraumes mit einem mechanischen Störungsproblem des gewöhnlichen Raumes vergleichen. Im letzteren Fall verhalten sich die kinetischen Energien zweier Massenpunkte additiv, auch die potentiellen Energien, wobei dann noch die schwache Wechselwirkung hinzukommt. Im Funktionenraum verhalten sich die *Koordinaten* additiv, aber nicht die Energien.

Nur in *einem* Fall besteht tatsächlich Additivität der Energien. Wenn nämlich die Freiheitsgrade des einen Elektrons die Freiheitsgrade des anderen Elektrons gerade ausschließen, d. h. wenn wir das zweite Elektron so einführen, daß es nur Dimensionen im Funktionenraum besetzen soll — betrachtet vom Achsenkreuz der Normalschwingungen —, die vom ersten Elektron noch nicht besetzt sind. Dann haben wir wirklich ein reguläres mechanisches Störungsproblem: Überlagerung der Energien mit Hinzufügung einer schwachen Wechselwirkungsenergie. Wir erhalten also als Resultat die Normalschwingungen, mit schwachen Störungsgliedern.

Ganz anders liegt die Situation in einer Dimension, die von *beiden* Elektronen gleichzeitig eingenommen wird. Betrachten wir zwei Elektronen, die in Richtung einer Normalkoordinate ihre Schwingungen mit konstanter Amplitude ausführen sollen. Die zwei Amplituden seien gleich. Wir führen an Stelle der zwei Lagekoordinaten $q^{(1)}$ und $q^{(2)}$ ihre Summe und ihre Differenz ein, indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \tfrac{1}{2}\,(q^{(1)} + q^{(2)}) &= u, \\ \tfrac{1}{2}\,(q^{(1)} - q^{(2)}) &= v. \end{aligned}\right\} \tag{87}$$

Die Koordinate $u$ gibt uns die Bewegung des *Schwerpunktes* der beiden Elektronen. Dieser Freiheitsgrad $u$ trat auch im ungestörten Problem auf und wir haben es wieder mit einem normalen Störungsproblem zu tun. Der Schwerpunkt der beiden Elektronen wird also auch *nach* Einführung der Störungsenergie mit schwacher Modifikation weiterschwingen.

Der Freiheitsgrad $v$ hingegen trat im ursprünglichen Problem *überhaupt nicht* auf. Wir haben angenommen, daß beide Elektronen ihre Eigenschwingungen so ausführen, als wenn sie allein da wären. Das würde heißen, daß $v = 0$ ist. Vom Standpunkt des ungestörten Problems kann $v$ eine ganz beliebige Funktion sein. Nun führen wir die Wechselwirkungsenergie ein, welche die Entartung in $v$ aufhebt. Wir erhalten eine eindeutige Bestimmungsmöglichkeit für $v$, wobei aber *das „Glied nullter Ordnung" fehlt. Die Störung allein bestimmt* $v$. Das heißt aber, daß der Freiheitsgrad $v$ in der kinetischen Energie mit einer Masse vertreten ist, die selbst mit dem Störungsparameter gegen Null geht. Obwohl also die „Kraft" sehr

klein ist, ist auch die „Masse" sehr klein, so daß selbst bei noch so schwacher Kopplung eine *endliche* Beschleunigung zustande kommt. Das bedeutet, daß die beiden Elektronen, besser gesagt, die beiden „Zustände", mit großer Gewalt auseinandergetrieben werden, selbst bei sehr schwacher Wechselwirkung, und ein Gleichgewicht nicht möglich ist.

Daß andererseits diese Repulsionskräfte aufhören, nachdem die beiden Elektronen in zwei senkrechte Dimensionen geworfen wurden, das zu beweisen müßten wir näher auf die Form der Wechselwirkung eingehen, die zwischen den Elektronen wirksam ist, was jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit fällt, die es sich bloß zum Ziel gesetzt hat, die neue dynamische Interpretation für das Problem des *freien* Elektrons allein konsequent durchzuführen. Es ist jedoch ungemein überraschend, wie die neue Auffassung so ungezwungen eine Möglichkeit gibt, jenes fundamentale und doch so rätselhafte „Pauliverbot" äquivalenter Quantenzustände und die darauf basierende Fermi-Diracsche Statistik des Funktionenraumes sozusagen „elementar" zu begreifen als notwendige Folge des Zusammenwirkens zweier Momente: die dynamische Entartung des Funktionenraumes einerseits, das Vorhandensein einer Wechselwirkung zwischen den Elektronen andererseits.

Wir führten unsere Betrachtungen im Raum der Normalschwingungen, also im $q$-Raum der Lagrangeschen Dynamik aus, statt des $(q, p)$-Raumes der Hamiltonschen Dynamik, der zu den Quantenzuständen gehört. Da aber in beiden Räumen die Separierung mit denselben Frequenzen geschieht, haben wir eine eineindeutige Zuordnung zwischen Normalschwingungen und Quantenzuständen: Zwei Elektronen derselben Normalschwingung bedeutet gleichzeitig zwei Elektronen im selben Quantenzustand. Zwei zueinander orthogonale Richtungen der Normalschwingungen sind gleichzeitig mit zwei orthogonalen Quantenzuständen des Phasenraumes verbunden.

Wir wollen zum Schluß die Methode, das Mehrkörperproblem in der Dynamik des Funktionenraumes zu behandeln, vergleichen mit der üblichen Behandlung des Mehrkörperproblems in der Wellenmechanik. Dort wird die $\psi$-Funktion als eine Funktion von $3n$ Variablen aufgefaßt, wenn $n$ die Zahl der Individuen ist. In der neuen Auffassung sehen wir vorerst keinen inneren Grund für eine Vermehrung der Dimensionen. Die Einführung neuer Individuen erhöht nur die Zahl der dynamischen Variablen, bedeutet also nur die Einführung von neuen $\psi$-Funktionen, nicht aber die Einführung von neuen unabhängigen Variablen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir den Sachverhalt folgendermaßen aufzufassen haben: Die kanonischen Bewegungsgleichungen des $n$-Körperproblems sind möglicherweise nicht mehr holonom, d. h. sie sind nicht mehr in eine Differentialgleichung überführbar. Durch Erweiterung der Zahl der Variablen erhält man neue Operationen, wodurch ein an und für sich nichtholonomes System eventuell *doch* wieder in eine Differentialgleichung übergeführt werden kann, jedoch in eine Differentialgleichung von mehr als drei Variablen. Insbesondere dürfte es von Vorteil sein, mit Rücksicht auf die Gleichheit der Elektronen eine symmetrische Gestalt der Bewegungsgleichungen dadurch zu erzielen, daß wir das eine Elektron nach seinem eigenen Orthogonalsystem entwickeln, dann für das zweite Elektron dieselbe Entwicklung, nur übertragen auf seinen eigenen Platz, in Anwendung bringen. Das zweite Elektron hat dann dieselben $q$-Koordinaten, wie das erste, aber im Hinblick auf ein anderes Funktionensystem. Multipliziert man die Koordinaten mit den entsprechenden Entwicklungsfunktionen und bildet die Summe, so resultiert tatsächlich eine Funktion, die nunmehr von *sechs* Variablen abhängt, entsprechend den sechs Lagekoordinaten der zwei Elektronen.

*12. Die neue Interpretation der Wellenmechanik.* Die alte Streitfrage: ist das Elektron Korpuskel oder Welle, wird in der neuen Interpretation folgendermaßen beantwortet. Beide Aspekte sind gleichmäßig vertreten, je nach dem Gesichtspunkt, wie das Problem mathematisch behandelt wird. Das Elektron ist ein durch Feldgleichungen beherrschtes Gebilde und kann darum im gewöhnlichen Raum als eine „Welle" im Gegensatz zum bewegten Massenpunkt bezeichnet werden. Es hat aber gleichzeitig alle Eigenschaften eines bewegten Massenpunktes — also einer Korpuskel —, jedoch nicht im gewöhnlichen Raum, sondern in jenem symbolischen unendlichvieldimensionalen Raum der Mathematik, den wir als „Funktionenraum" bezeichnen. Die Wellenmechanik ist eine bestimmte, sehr erfolgreiche mathematische Methode, normale Feldgleichungen der Raum-Zeit-Welt, die aus einem Hamiltonschen Prinzip hervorgehen, zu lösen, indem man sie zu einem dynamischen Problem des Funktionenraumes umdeutet. Sie benutzt zur Lösung der dynamischen Gleichungen dieses Raumes die vollkommenste und wirkungsvollste Methode der Dynamik: die Hamiltonsche Methode. Die $\psi$-Funktionen sind nichts anderes als die Hamiltonschen konjugierten $p$- und $q$-Variablen des dynamischen Problems. Die $\psi$-Gleichungen drücken die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen aus für ein solches System kanonischer Variablen, in denen die Differentialgleichungen selbstadjungiert werden. Die ursprünglichen fundamentalen

Feldgleichungen der gewöhnlichen Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit, welche die Feldgrößen beherrschen, und die $\psi$-Gleichungen, welche die $\psi$-Größen beherrschen, haben miteinander nichts zu tun. Die Feldgrößen gehören dem gewöhnlichen vierdimensionalen Raum an und haben eine entsprechende Kovarianz. Die $\psi$-Größen gehören dem Funktionenraum, genauer gesprochen: dem dynamischen Funktionen-Phasenraum an und haben Kovarianz in diesem Raum.

Es verschwinden in dieser Auffassung alle die Schwierigkeiten und Widersprüche der gewöhnlichen Konzeptionen der Wellenmechanik. Diese Widersprüche entstammen dem Umstande, daß der mathematische Prozeß, der den wellenmechanischen Operationen zugrunde liegt, nicht in seiner wahren Bedeutung erkannt wurde, wodurch falsche Interpretationen unvermeidlich werden. Das Elektron wird als ein Massenpunkt des gewöhnlichen Raumes aufgefaßt, mit den sechs dynamischen Variablen von Lage und Impuls. Diese sollen nicht gleichzeitig scharf angebbar sein, und so kann das dynamische Verhalten des Elektrons nur statistisch beschrieben werden, mit Hilfe der $\psi$-Funktionen. Die Rolle der beiden Räume ist hier gerade vertauscht: das Elektron ist hier „Korpuskel" im gewöhnlichen Raum, „Welle" im „Wahrscheinlichkeitsraum". Der wirkliche Sachverhalt ist der, daß das Elektron ein dynamisches System mit unendlich vielen Freiheitsgraden darstellt, das adäquat nur im Funktionenraum beschrieben werden kann. Die dynamischen Variablen Lage und Impuls müssen in *diesem* Raum gegeben werden, und das sind ja gerade die $\psi$-Funktionen. So ist also tatsächlich die $\psi$-Funktion, die das Elektron adäquat beschreibt, aber nicht, weil es eine statistische Größe ist, sondern weil es eine dynamische Größe des Funktionenraumes bzw. Funktionen-Phasenraumes ist. Wenn die $\psi$-Funktion tatsächlich so unmittelbar anschaulich mit dem wirklichen Geschehen verbunden ist, daß man aus ihr direkt die statistische Verteilung der Ladungsdichte für eine große Zahl gleicher Individuen berechnen kann, so ist das eine *sekundäre* Erscheinung, die erklärt werden muß, die aber nichts mit der ursprünglichen Bedeutung der $\psi$-Funktion zu tun hat.

Daß die unendlich vielen Freiheitsgrade des Elektrons eine praktische Unschärfe mit sich bringen, ist selbstverständlich. Mit dieser Art Unschärfe haben wir aber in jeder Feldtheorie zu rechnen, da in jeder Feldgröße der Anfangszustand frei vorgegeben werden kann, was unendlich viele unbestimmte Parameter mit sich bringt. Diese Unschärfe ist also ganz von derselben Art, wie wir sie z. B. im Problem der schwingenden Saite haben, wo wir ihr keinerlei prinzipielle Bedeutung zuschreiben. Im selben Sinne

kommt der praktischen Unbestimmbarkeit der unendlich vielen Freiheitsgrade des Elektrons ebenfalls keine prinzipielle Bedeutung zu.

Ob die hier entwickelte neue Interpretation, die Verfasser für fundamental hält, die axiomatische wellenmechanische Forschung beeinflussen wird, möchte Verfasser — als Vertreter einer von der heute vorwärts strebenden Forschergeneration als „reaktionär" und überwunden betrachteten geistigen Richtung — bezweifeln. Die Möglichkeit einer Versöhnung von Mikrokosmos und Makrokosmos, das Aufdämmern eines alles umfassenden Weltprinzips geometrischer Natur, ja das Einordnen des physikalischen Geschehens in die Kategorien von Raum und Zeit überhaupt bedeutet nicht allzu viel für eine geistige Entwicklung, die das revolutionäre Ereignis der Relativitätstheorie lediglich als „möglichen Formalismus" hinnahm, während für die Probleme der Atomphysik eine klar umrissene, wenn auch in ihren Tiefen unverständliche Axiomatik für die Zwecke der „bloßen Beschreibung" eine hinreichende Basis abgibt.

Es ist jedoch ein anderer möglicher Effekt da, der dem Verfasser nicht gleichgültig wäre. Wenn nämlich durch diese prinzipiell neue Art der Betrachtung jener jetzt so populären geschäftigen Betriebsamkeit ein Ende bereitet würde, die — im wesentlichen auf die ungeistigen Instinkte der Massen spekulierend — mit leichtfertigem Zynismus die durch jahrhundertelange harte Kämpfe ausgefochtene *hohe kosmische Welteinstellung* des Naturwissenschaftlers aufs Spiel setzen möchte und ihre Freude darin findet. mathematische Physik mit Indeterminismus, Willensfreiheit, persönlicher Gottheit und ähnlichen Schöpfungen einer naiven, d. h. unkosmischen, in die engen Grenzen bloßen Menschtums eingeschlossenen Phantasie, in Zusammenhang zu bringen. Diesen Spekulationen dürfte tatsächlich jeder objektive Boden entzogen sein, wenn sich auch nur ein kleiner Teil dessen bewahrheitet, was Verfasser voraussieht. Die mathematische Bestimmtheit der Natur ist dann genau so groß, wie sie in der als „klassisch" abgetanen Physik gewesen ist, zu der tatsächlich gar kein Kontrast mehr besteht. Damit würden alle die Dunkelgeister wieder von der Bildfläche verschwinden, die durch das wohlgemeinte, aber mißgedeutete Schlagwort „Unbestimmtheitsprinzip" auf die Plattform scheinbar wissenschaftlicher Diskussionen gezaubert wurden. Die philosophischen Erörterungen über das „subjektive Element" der Naturerkenntnis — mit theologischen Anspielungen von der einen Seite, trockener Dialektik von der anderen — würden aus dem Reich reiner Naturforschung wieder ausscheiden.

*Lafayette (Indiana)*, Purdue University, Dept. of Mathematics, Jan. 1933.

*Nachtrag bei der Korrektur.* Wenn die hier entwickelte Auffassung richtig ist, daß die Diracsche Gleichung die Hamiltonschen kanonischen Bewegungsgleichungen repräsentiert, die mit den Feldgleichungen des Vektorpotentials über den Funktionenraum gekoppelt sind, so ist die Zahl 8 als Verdopplung der Zahl 4 für das gesamte Gleichungssystem charakteristisch, und es liegt nur eine Entartung vor, wenn die acht Gleichungen in zwei identische Gleichungsgruppen für je vier komplexe Funktionen auseinanderfallen. In der Riemannschen Metrik ist die Entartung aufgehoben, indem die vier Komponenten des Vektorpotentials miteinander in Wechselwirkung treten und die Feldgleichungen nicht mehr als Wiederholung der skalaren Potentialgleichung aufgefaßt werden können, wie im Euklidischen. Dementsprechend kann man für die Diracsche Gleichung „mit äußerem Feld" nicht mehr erwarten, daß ein Zerfall in die zwei unabhängigen Untergruppen noch streng stattfinden soll. Wenn dem so ist, so wäre die Struktur des Elektrons durch die übliche Darstellung des „Spins" noch nicht vollständig erfaßt. Selbst die Spinaufspaltung würde noch nicht alle Freiheitsgrade des Elektrons erschöpfen. Das Problem der Hyperfeinstruktur, in das schon die zweite Näherung eingeht, könnte durch diesen Gesichtspunkt entscheidend beeinflußt werden, da für diese Aufspaltung nur zu einem Teil der Kern verantwortlich zu machen wäre, zum anderen Teil würde dabei eine neue Struktureigenschaft des Elektrons zum Ausdruck gelangen. Eine Diskussion mit Herrn H. Schüler-Potsdam hat zum Ergebnis geführt, daß das zur Zeit vorliegende empirische Material mit einer solchen geänderten Systematik nicht prinzipiell im Widerspruch steht.

*Potsdam*, Einstein-Institut, März 1933.

(Mitteilung aus dem elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

# Über die Beweglichkeit elektrischer Ladungsträger unter dem gleichzeitigen Einfluß starker elektrischer und magnetischer Felder.

Von **G. A. Kugler, F. Ollendorff** und **A. Roggendorf** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1933.)

In dieser Arbeit wird über einen besonders wichtigen Fall der gleichzeitigen Einwirkung von elektrischen und magnetischen Feldern auf Gasentladungen berichtet. In einigen Fällen lassen sich die Verhältnisse in magnetisch beeinflußten Gasentladungen auf die Wirkung eines starken Magnetfeldes und eines dazu senkrechten starken elektrischen Feldes zurückführen. Daß Einwirkungen dieser Art auf die positive Säule des Quecksilberdampfes von wesentlichem Einfluß sein können, haben zwei von uns an anderer Stelle gezeigt[1]). — Wir beschränken uns auf den Fall, daß die Feldkräfte von so wesentlichem Einfluß auf die Bewegung der Ladungsträger sind, daß die thermische Bewegung der Gasmoleküle dagegen vernachlässigt werden kann[2]). Die Gasmoleküle werden also als ruhend angesehen.

*1. Die Bahnkurve der Ladungsträger.* Das homogene Magnetfeld $\mathfrak{H}$ (mit der Induktion $\mathfrak{B}$) möge parallel zu der $z$-Richtung eines rechtwinkligen Koordinatensystems $x, y, z$ wirken. Das dazu senkrechte homogene elektrische Feld $\mathfrak{E}$ soll parallel zur $x$-Achse sein und so gerichtet sein, daß die treibende Kraft auf den Ladungsträger nach der positiven $x$-Richtung weist. Die Induktion $\mathfrak{B}$ soll für negative Träger in Richtung der $Z$-Achse gehen, und wenn es sich um positive Träger handelt, in entgegengesetzter Richtung (Fig. 1).

Für diesen Fall lauten die *Bewegungsgleichungen*:

$$\left.\begin{aligned} m\,\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}\,t^2} &= q\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{B}\,v_y), \\ m\,\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}\,t^2} &= q\,\mathfrak{B}\,v_x, \\ m\,\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}\,t^2} &= 0 \qquad \left(v_y = \frac{\mathrm{d}\,y}{\mathrm{d}\,t}\right),\ \left(v_x = \frac{\mathrm{d}\,x}{\mathrm{d}\,t}\right). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

[1]) G. A. Kugler u. A. Roggendorf, Phys. ZS. 1933, Heft 3, S. 136.

[2]) Vorwiegend thermische Bewegung behandelt G. S. Townsend, Handb. d. Radiol. (Marx) Bd. I, S. 85, 1920. Vgl. auch A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, ihre Physik und Technik. Bd. I, S. 200ff. Berlin, Julius Springer, 1932.

Dabei ist $m$ die Masse und $q$ die Ladung der Träger. Man sieht aus (1), daß das Magnetfeld nur in der $x$—$y$-Ebene einen Einfluß auf die Bewegung hat. Aus den Bewegungsgleichungen findet man die Bahnkurve durch zweimalige Integration unter der Voraussetzung, daß es sich um Ladungsträger handelt, die zur Zeit $t = 0$ aus der Ruhelage $((v_x = 0)_{t=0}\,(v_y = 0)_{t=0})$ im Ursprung $((x = 0)_{t=0}\,(y = 0)_{t=0})$ beschleunigt werden. Die Koordinaten des Trägers lauten dann:

$$x = \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{B}\,\omega}(1 - \cos\omega t), \qquad y = \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{B}\,\omega}(\omega t - \sin\omega t). \tag{2}$$

Diese Gleichung stellt eine Zykloide dar (vgl. Fig. 1), die durch Abwälzen eines Kreises mit dem Durchmesser $D$ längs der $y$-Achse mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{q\,\mathfrak{B}}{m} \tag{3}$$

erzeugt wird. Dabei ist der Rollkreisdurchmesser

$$D = \frac{2\,\mathfrak{E}}{\mathfrak{B}\,\omega} = \frac{2\,\mathfrak{E}\,m}{q\,\mathfrak{B}^2}. \tag{4}$$

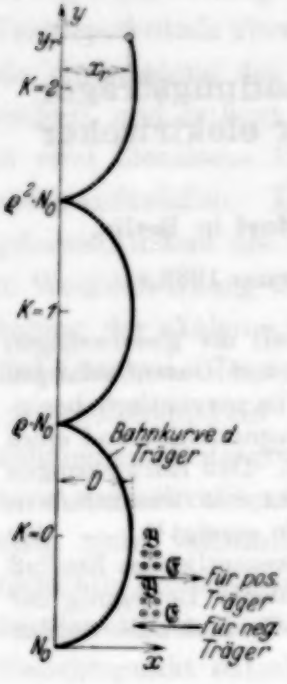



Fig. 1.

*2. Erwartungswert der freien Fallhöhe in x-Richtung.* Betrachten wir $N_0$ Ladungsträger, die zur Zeit $t = 0$ im Ursprung stehen, so werden alle diese Träger Bahnen nach Gleichung (2) einschlagen, aber nach dem Durchlaufen verschiedener Wegstrecken längs der Zykloide mit Gasmolekülen zusammenstoßen. Setzen wir nun völlig unelastische Zusammenstöße voraus, so werden die Träger nach dem Stoß zunächst stehen und dann wieder in derselben Weise wie vorher in der Richtung einer neuen Zykloide beschleunigt werden. Im Laufe der Zeit werden von einem jeden frei fliegenden Träger mehrere, unter sich kongruente Zykloidenelemente

$$2\,k\pi \leqq \omega t \leqq 2\,(k+1)\,\pi; \qquad 0 \leqq k \leqq \infty$$

durchlaufen. $k$ heiße die Ordnungszahl des Elements. Der Zusammenstoß eines Trägers mit einem neutralen Molekül kann an einer beliebigen Stelle des gesamten Bahnkurvengebildes eintreten.

Wir definieren als *freie Fallhöhe* denjenigen Abstand $x$ von der Startlinie $x = 0$, in welchem der erste Zusammenstoß erfolgt; gefragt ist nach ihrem Erwartungswert $(\bar{x})$.

Längs des Zykloidenbogens $s$ verringert sich die Zahl der gleichzeitig gestarteten Träger, die bis $s$ noch keinen Zusammenstoß erlebt haben, nach dem Clausiusschen Gesetz auf:

$$N_s = N_0 \cdot e^{-\frac{s}{\lambda}}. \tag{5}$$

Dabei ist $\lambda$ die mittlere freie Weglänge der Träger. Nun ist der Zykloidenbogen des ersten Elements

$$s = \int_0^{\omega t} \mathrm{d}\, s = \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{B}\,\omega} \int_0^{\omega t} \sqrt{\sin^2 \omega t + (1 - \cos \omega t)^2}\, d\,(\omega t) = D \int_0^{\omega t} \left| \sin \frac{\omega t}{2} \right| d\,(\omega t)$$

$$= 2\,D \left(1 - \cos \frac{\omega t}{2}\right). \tag{6}$$

Da nach Gleichung (3) und (4)

$$x = D \sin^2 \frac{\omega t}{2} \tag{7}$$

gilt, gehört zur freien Fallhöhe $x$ der Bogen:

$$s = 2\,D \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{x}{D}}\right) \qquad \begin{matrix} 0 < x < D \\ D > x > 0 \end{matrix}. \tag{8}$$

Substituiert man dies in Gleichung (5), so findet man die Zahl der Träger, die im ersten Zykloidenelement mindestens die freie Fallhöhe $x$ besitzen:

$$N_x = N_0\, e^{-\frac{2D}{\lambda}\left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{x}{D}}\right)}. \tag{9}$$

Am Ende des ersten Zykloidenelements kommen somit nur noch

$$N_1 = N_0\, e^{-\frac{4D}{\lambda}} \tag{10}$$

Träger an, während die übrigen längs des ersten Elements schon mit neutralen Molekülen zusammengestoßen sind. Wir nennen

$$\varrho = e^{-\frac{4D}{\lambda}} \tag{11}$$

die Rückkehrzahl. Für die $N_1$ Träger spielt nun das zweite Zykloidenelement dieselbe Rolle wie für die $N_0$ Träger das erste. Verallgemeinert man diese Überlegung, so findet man sofort

$$N_{k+1} = \varrho\, N_k = \varrho^{k+1} N_0. \tag{12}$$

Durch Differentiation von Gleichung (9) findet man das Verteilungsgesetz der freien Fallhöhe im ersten Zykloidenelement

$$\mathrm{d}\, N^{(x)} = \mp\, N_0\, \frac{e^{-\frac{2D}{\lambda}\left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{x}{D}}\right)}}{\sqrt{1 - \frac{x}{D}}}\, \frac{\mathrm{d}\, x}{\lambda}. \tag{13}$$

Mittels Gleichung (12) kann man sogleich über sämtliche Zykloidenelemente summieren und findet, daß von den $N_0$ gleichzeitig gestarteten Trägern insgesamt

$$\mathrm{d}N = \sum_{k=0}^{\infty} \varrho^k \, \mathrm{d}N^{(0)} = + \frac{N_0}{1-\varrho} \frac{e^{-\frac{2D}{\lambda}\left(1 \mp \sqrt{1-\frac{x}{D}}\right)}}{\sqrt{1-\frac{x}{D}}} \frac{\mathrm{d}x}{\lambda} \; ; \; \begin{matrix} 0 < x < D \\ D > x > 0 \end{matrix} \tag{14}$$

eine zwischen $x$ und $x + \mathrm{d}x$ gelegene Fallhöhe erreichen. Daraus folgt der Erwartungswert

$$\bar{x} = \frac{1}{N_0} \int_0^D x \frac{N_0}{1-\varrho} \frac{e^{-\frac{2D}{\lambda}\left(1-\sqrt{1-\frac{x}{D}}\right)}}{\sqrt{1-\frac{x}{D}}} \frac{\mathrm{d}x}{\lambda} + \frac{1}{N_0} \int_0^D x \frac{N_0}{1-\varrho} \frac{e^{-\frac{2D}{\lambda}\left(1+\sqrt{1-\frac{x}{D}}\right)}}{\sqrt{1-\frac{x}{D}}} \frac{\mathrm{d}x}{\lambda}$$

$$= \frac{1}{2 \operatorname{Sin} \frac{2D}{\lambda}} \int_0^D x \frac{2 \operatorname{Cof} \frac{2D}{\lambda} \sqrt{1-\frac{x}{D}}}{\sqrt{1-\frac{x}{D}}} \frac{\mathrm{d}x}{\lambda} . \tag{15}$$

Die Integration läßt sich mittels der Substitution

$$W = \frac{2D}{\lambda} \sqrt{1-\frac{x}{D}}$$

elementar durchführen und ergibt

$$\frac{\bar{x}}{\lambda} = \operatorname{Cotg} \frac{2D}{\lambda} - \frac{\lambda}{2D} . \tag{16}$$

Mit wachsendem Rollkreisdurchmesser $D$ nähert sich hiernach die freie Fallhöhe nach einer Langevinschen Sättigungslinie der gaskinetischen freien Weglänge an; dies entspricht nach Gleichung (4) einem stetig ge-

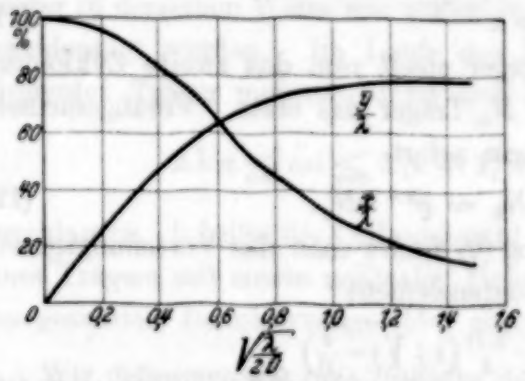



Fig. 2. Relative freie Fallhöhe und Querverschiebung in *Abhängigkeit vom Magnetfeld* bei konstantem elektrischen Feld.

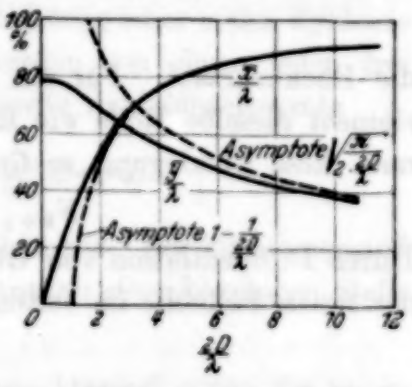



Fig. 3. Relative freie Fallhöhe und Querverschiebung in *Abhängigkeit vom elektrischen Feld* bei konstantem Magnetfeld.

steigerten elektrischen Felde bei konstantem Magnetfeld. Wenn umgekehrt $\mathfrak{E}$ konstant gehalten wird, während das Magnetfeld anwächst, so verkleinert sich $D$ quadratisch (unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes!) und die freie Fallhöhe nimmt nach Fig. 2 stark ab. Fig. 3 zeigt bei anderer Wahl der unabhängigen Variablen das Gesetz (16). Man kann Fig. 2 so auffassen, daß die Abszissen ein *Maß für das Magnetfeld* (bei konstantem elektrischen Feld) darstellen, und Fig. 3 so, daß der Abszissenmaßstab proportional dem *elektrischen Feld* (bei konstantem Magnetfeld) ist.

*3. Fortschreitungsgeschwindigkeit in Richtung des elektrischen Feldes.* Mittelbar wird durch die geänderte Fallhöhe auch die Fortschreitungsgeschwindigkeit in Richtung des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ vom Magnetfeld abhängig. Sei $x_r$ irgendeine Fallhöhe, $t_r$ die Fallzeit, so hat man die Definition für die Fortschreitungsgeschwindigkeit in $x$-Richtung:

$$\bar{u} = \lim_{N \to \infty} \frac{\sum_{r=1}^{N} x_r}{\sum_{r=1}^{N} t_r} = \frac{\bar{x}}{\lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{r=1}^{N} t_r}. \tag{17}$$

Wir müssen also den Erwartungswert der Fallzeit ausrechnen. Nach Gleichung (7) gilt allgemein

$$\sin \frac{\omega t_r}{2} = \pm \sqrt{\frac{x_r}{D}}. \tag{18}$$

Im ansteigenden Ast des ersten Zykloidenelements ist demnach

$$\frac{\omega t_{r_1}}{2} = \arcsin \sqrt{\frac{x_r}{D}}, \tag{18a}$$

wenn man den Hauptwert der Zykloidenfunktion benutzt. Für den abfallenden Ast des gleichen Zykloidenelements ist dagegen bei gleicher Fallhöhe $x_r$ die größere Fallzeit

$$\frac{\omega t_{r_2}}{2} = -\arcsin \sqrt{\frac{x_r}{D}} + \pi = \pi - \frac{\omega t_{r_1}}{2} \tag{18b}$$

nötig. Diese Überlegung kann sogleich auf das $k$-te Zykloidenelement übertragen werden: Kommt auf dem ansteigenden Ast dieses Elements ein Träger zum Zusammenstoß mit einem Gasmolekül, so ist die Fallzeit

$$\frac{\omega t_{r_1}^{(k)}}{2} = \frac{\omega t_1}{2} + k\pi; \quad 0 \leqq k < \infty. \tag{18c}$$

Ereignet sich dasselbe auf dem fallenden Ast, so gibt

$$\frac{\omega t_{r_2}^{(k)}}{2} = -\frac{\omega t_1}{2} + (k+1)\pi; \quad 0 \leqq k < \infty \tag{18d}$$

die Fallzeit an. Man erhält nun aus Gleichung (13) mittels (18a) das Verteilungsgesetz der Zeiten $t_{r_1}$ zu

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{N_0} = e^{-\frac{2D}{\lambda}\left(1-\cos\frac{\omega t_{r_1}}{2}\right)} \cdot \frac{2D}{\lambda} \sin\frac{\omega t_{r_1}}{2}\, d\left(\frac{\omega t_{r_1}}{2}\right) \tag{19}$$

und ähnlich der Zeiten $t_{r_2}$

$$\frac{\mathrm{d}N_2}{N_0} = e^{-\frac{2D}{\lambda}\left(1+\cos\frac{\omega t_{r_1}}{2}\right)} \cdot \frac{2D}{\lambda} \sin\frac{\omega t_{r_1}}{2}\, d\left(\frac{\omega t_{r_1}}{2}\right). \tag{19a}$$

Durch Multiplikation mit $\varrho^k$ ergeben sich hieraus sogleich die Verteilungsgesetze der Zeiten $t_{r_1}^{(k)}$ und $t_2^{(k)}$. Der gesuchte Erwartungswert der Fallzeit ist somit

$$\overline{\frac{\omega t}{2}} = \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\pi/2} \left(\frac{\omega t_1}{2} + k\pi\right) \varrho^k \cdot e^{-\frac{2D}{\lambda}\left(1-\cos\frac{\omega t_1}{2}\right)} \cdot \frac{2D}{\lambda} \sin\frac{\omega t_1}{2}\, d\left(\frac{\omega t_1}{2}\right)$$

$$+ \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\pi/2} \left((k+1)\pi - \frac{\omega t_1}{2}\right) \varrho^k \cdot e^{-\frac{2D}{\lambda}\left(1-\cos\frac{\omega t_1}{2}\right)} \cdot \frac{2D}{\lambda} \sin\frac{\omega t_1}{2}\, d\left(\frac{\omega t_1}{2}\right). \tag{20}$$

Wir vertauschen hierin zunächst die Reihenfolge der Summation und der Integration. Mit

$$\sum_{k=0}^{\infty} \varrho^k = \frac{1}{1-\varrho}; \quad \sum_{k=0}^{\infty} k\,\varrho^k = \frac{\varrho}{(1-\varrho)^2}$$

findet man mit der Abkürzung $\frac{\omega t_1}{2} = \tau$

$$\overline{\frac{\omega t}{2}} = \frac{2D \cdot e^{-\frac{2D}{\lambda}}}{1-\varrho}\left[\int_0^{\pi/2} 2\tau\, \mathfrak{Sin}\left(\frac{2D}{\lambda}\cos\tau\right) \sin\tau\, \mathrm{d}\tau\right.$$

$$\left. + \frac{\pi\varrho}{1-\varrho}\int_0^{\pi/2} 2\,\mathfrak{Cof}\left(\frac{2D}{\lambda}\cos\tau\right) \sin\tau\, \mathrm{d}\tau + \pi\int_0^{\pi/2} e^{-\frac{2D}{\lambda}\cos\tau} \sin\tau\, \mathrm{d}\tau\right]. \tag{21}$$

Für das erste Integral erhält man

$$\int_0^{\pi/2} 2\tau\, \mathfrak{Sin}\left(\frac{2D}{\lambda}\cos\tau\right) \sin\tau\, \mathrm{d}\tau$$

$$= -2\tau\,\frac{\lambda}{2D}\,\mathfrak{Cof}\left(\frac{2D}{\lambda}\cos\tau\right)\Big|_0^{\pi/2} + \frac{\lambda}{2D}\int_0^{\pi/2} 2\,\mathfrak{Cof}\left(\frac{2D}{\lambda}\cos\tau\right) \mathrm{d}\tau$$

$$= -\pi\,\frac{\lambda}{2D} + \frac{\lambda}{2D}\,2\,\frac{\pi}{2}\,J_0\left(i\,\frac{2D}{\lambda}\right),$$

wobei $J_0$ die Besselsche Funktion nullter Ordnung von rein imaginärem Argument $\left(i\frac{2D}{\lambda}\right)$ ist. Das zweite Integral gibt

$$\int_0^{\pi/2} 2\,\mathfrak{Cof}\left(\frac{2D}{\lambda}\cos\tau\right)\sin\tau\cdot d\tau = 2\,\frac{\lambda}{2D}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{2D}{\lambda}$$

und das dritte

$$\int_0^{\pi/2} e^{-\frac{2D}{\lambda}\cos\tau}\,\sin\tau\cdot d\tau = \frac{\lambda}{2D}\left(1-e^{-\frac{2D}{\lambda}}\right).$$

Somit folgt zusammenfassend mit Rücksicht auf die Definition (11) der Rückkehrzahl

$$\frac{\overline{\omega t}}{2} = \frac{\frac{2D}{\lambda}}{\mathfrak{Sin}\,\frac{2D}{\lambda}}\left[-\frac{\pi}{2}\,\frac{\lambda}{2D}+\frac{\lambda}{2D}\,\frac{\pi}{2}\,J_0\left(i\,\frac{2D}{\lambda}\right)+\frac{\lambda}{2D}\,\frac{\pi}{2}\,e^{-\frac{2D}{\lambda}}\right.$$

$$\left.+\frac{\lambda}{2D}\,\frac{\pi}{2}\left(1-e^{-\frac{2D}{\lambda}}\right)\right] = \frac{\pi}{2}\,\frac{J_0\left(i\,\frac{2D}{\lambda}\right)}{\mathfrak{Sin}\,\frac{2D}{\lambda}}. \tag{22}$$

Nun ist nach Gleichung (3) und (4)

$$\omega = \sqrt{\frac{2q\mathfrak{E}}{m}}\,\frac{1}{\sqrt{D}} \equiv 2\sqrt{\frac{q\mathfrak{E}}{m\lambda}}\cdot\frac{1}{\sqrt{\frac{2D}{\lambda}}}, \tag{23}$$

so daß man aus Gleichung (22) auf die mittlere Fallzeit selbst schließt:

$$\bar{t} = \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{m\lambda}{q\mathfrak{E}}}\cdot\frac{\sqrt{\frac{2D}{\lambda}}}{\mathfrak{Sin}\,\frac{2D}{\lambda}}\,J_0\left(i\,\frac{2D}{\lambda}\right). \tag{24}$$

Für $|\mathfrak{B}| \to 0$ wird $D \to \infty$. Hier gilt für $J_0$ die asymptotische Darstellung

$$\lim_{\frac{2D}{\lambda}\to\infty} J_0\left(i\,\frac{2D}{\lambda}\right) = \frac{e^{\frac{2D}{\lambda}}}{\sqrt{2\pi\,\frac{2D}{\lambda}}},$$

also

$$\bar{t}_0 = \lim_{\frac{2D}{\lambda} \to \infty} \bar{t} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{m\lambda}{q \cdot \mathfrak{E}}} \sqrt{\frac{2D}{\lambda}} \cdot \frac{e^{\frac{2D}{\lambda}}}{\frac{1}{2} \cdot e^{\frac{2D}{\lambda}} \sqrt{2\pi \frac{2D}{\lambda}}} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{m \cdot \lambda}{q \cdot \mathfrak{E}}}. \quad (25)$$

Daraus ergibt sich die *mittlere Fortschreitungsgeschwindigkeit* im Falle, daß nur ein elektrisches Feld vorhanden ist, zu

$$\bar{u}_0 = \frac{\lambda}{\bar{t}_0} = \frac{\lambda}{\sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{m\lambda}{q \cdot \mathfrak{E}}}} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{q \cdot \mathfrak{E} \cdot \lambda}{m}}.$$

Dies stimmt mit Angaben von anderer Seite nicht überein[1]). Man findet dort für die mittlere Fortschreitungsgeschwindigkeit den Ausdruck

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{q \cdot \mathfrak{E} \lambda}{m}}.$$

Unsere Formel unterscheidet sich hiergegen um den Faktor $2/\pi = 0{,}637$. Der Unterschied rührt daher, daß Compton nicht die mittlere *Fortschreitungsgeschwindigkeit*, sondern die „mittlere *Stoßgeschwindigkeit*" berechnet hat. Dies zeigt die folgende kurze Rechnung:

Legt ein anfangs ruhender Träger bis zum Stoß auf ein Molekül den Weg $x$ in Feldrichtung zurück, so stößt er mit der Geschwindigkeit auf das Gasmolekül:

$$v_{\text{Stoß}} = \sqrt{2 \frac{q \mathfrak{E}}{m} x}.$$

Da eine Strecke zwischen $x$ und $x + \mathrm{d}x$ nach dem Clausiusschen Gesetz mit der relativen Häufigkeit $e^{-\frac{x}{\lambda}} \frac{\mathrm{d}x}{\lambda}$ vorkommt, ist die *mittlere Stoßgeschwindigkeit*:

$$\bar{v}_{\text{Stoß}} = \int_0^\infty \sqrt{2 \frac{q \cdot \mathfrak{E}}{m} x} \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}} \cdot \frac{\mathrm{d}x}{\lambda} = \sqrt{\frac{2q \cdot \mathfrak{E}}{m}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{q \cdot \mathfrak{E} \cdot \lambda}{m}}.$$

Diese Geschwindigkeit stimmt mit der von Compton auf etwas anderem Wege gefundenen überein und ist in der Tat $\pi/2$-mal so groß als die von uns

[1]) Vgl. z. B. R. Seeliger, Einführung in d. Phys. d. Gasentladungen. S. 25. Berlin, Julius Springer, 1927. *Ableitung bei K. T. Compton*, Phys. Rev. (2) **22**, 346, 1923.

berechnete *mittlere Fortschreitungsgeschwindigkeit*. Daher ist auch der von Compton angegebene Ausdruck für die *Beweglichkeit* um den Faktor $\pi/2$ zu groß, falls man die mittlere Fortschreitungsgeschwindigkeit errechnen will. Für die Berechnung der *mittleren Stoßgeschwindigkeit* mittels einer „Beweglichkeit" ist natürlich die Formel Comptons zu benutzen.

Wir setzen nun unsere Rechnung fort und finden mit (25) die relative Vergrößerung der mittleren Fallzeit durch die Wirkung des Magnetfeldes:

$$\frac{\bar{t}}{\bar{t}_0} = \sqrt{\frac{\pi}{2}\frac{2D}{\lambda}}\,\frac{J_0\left(i\frac{2D}{\lambda}\right)}{\mathfrak{Sin}\,\frac{2D}{\lambda}}. \tag{26}$$

Diese Beziehung ist in Fig. 4 dargestellt.

Nach Gleichung (17) und (16) ergibt sich hieraus die Fortschreitungsgeschwindigkeit $u$ im Verhältnis zur Fortschreitungsgeschwindigkeit $u_0$ im rein elektrischen Felde:

$$\frac{u}{u_0} = \frac{\bar{x}}{\lambda}\frac{\bar{t}_0}{\bar{t}} = \left(\mathfrak{Cotg}\,\frac{2D}{\lambda} - \frac{\lambda}{2D}\right)\frac{\mathfrak{Sin}\,\frac{2D}{\lambda}}{\sqrt{\frac{\pi}{2}\frac{2D}{\lambda}}\,J_0\left(i\frac{2D}{\lambda}\right)}. \tag{27}$$

Diese Funktion zeigt Fig. 5. Mit steigendem Magnetfeld nimmt demnach die Fortschreitungsgeschwindigkeit in $x$-Richtung bei konstantem elektrischen Feld schnell ab.

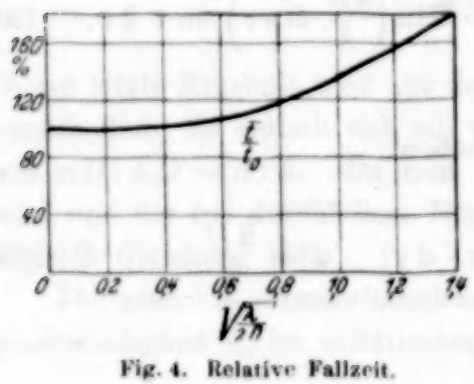



Fig. 4. Relative Fallzeit.

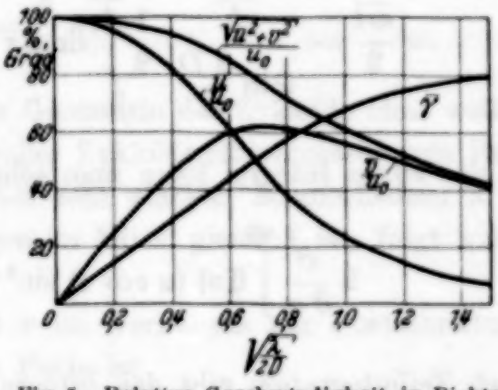



Fig. 5. Relative Geschwindigkeit in Richtung des elektrischen Feldes und senkrecht dazu. Resultierende Geschwindigkeit und Winkel der resultierenden Geschwindigkeit gegen das elektrische Feld.

*4. Geschwindigkeit quer zum elektrischen Feld.* Unter der ablenkenden Wirkung des Magnetfeldes tritt eine senkrecht zu $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ gerichtete Bewegung auf. Wir fragen nach der mittleren Quergeschwindigkeit $v$.

Sei $y_r$ die Strecke, die ein Träger in der Zeit $t_r$ in der $y$-Richtung zurücklegt, so ist definitionsgemäß

$$\bar{r} = \lim_{N \to \infty} \frac{\sum_{r=1}^{N} y_r}{\sum_{r=1}^{N} t_r}. \tag{28}$$

Im $k$-ten Zykloidenelement gilt nach Gleichung (2) und der Beziehung (4)

$$\frac{y}{D} = k\pi + \frac{1}{2}(\omega t_{r_1} - \sin \omega t_{r_1}) \tag{29}$$

für den ansteigenden und

$$\frac{y}{D} = (k+1)\pi - \frac{1}{2}(\omega t_{r_1} - \sin \omega t_{r_1}) \tag{29a}$$

für den rückkehrenden Zykloidenast. Daher folgt analog (20) der Erwartungswert:

$$\frac{\bar{y}}{D} = \frac{\overline{\omega t}}{2} - \frac{1}{2}\sum_{k=0}^{\infty} \varrho^k \int_0^{\pi/2} \sin 2\tau \cdot e^{-\frac{2D}{\lambda}(1-\cos\tau)} \cdot \frac{2D}{\lambda} \sin\tau \, d\tau$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{k=0}^{\infty} \varrho^k \int_0^{\pi/2} \sin 2\tau \cdot e^{-\frac{2D}{\lambda}(1+\cos\tau)} \cdot \frac{2D}{\lambda} \sin\tau \, d\tau$$

$$= \frac{\overline{\omega t}}{2} - \frac{\frac{2D}{\lambda}}{\mathfrak{Sin}\frac{2D}{\lambda}} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} \sin 2\tau \cdot \mathfrak{Sin}\left(\frac{2D}{\lambda}\cos\tau\right) \sin\tau \, d\tau. \tag{30}$$

Für das letzte Integral kann man schreiben:

$$2\frac{\partial}{\partial\alpha} \int_0^{\pi/2} \mathfrak{Cof}(\alpha\cos\tau) \sin^2\tau \cdot d\tau; \qquad \alpha = \frac{2D}{\lambda}. \tag{31}$$

Durch Teilintegration gibt das Integral

$$-\frac{\sin\tau}{\alpha}\mathfrak{Sin}(\alpha\cos\tau)\Big|_0^{\pi/2} + \frac{1}{\alpha}\int_0^{\pi/2} \cos\tau \, \mathfrak{Sin}(\alpha\cos\tau)\, d\tau$$

$$= \frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial\alpha}\int_0^{\pi/2} \mathfrak{Cof}(\alpha\cos\tau)\, d\tau = i\frac{\pi}{2}\frac{J_1(i\alpha)}{\alpha},$$

also nach Ausführung der Differentiation (31)

$$\int_0^{\pi/2} \sin 2\tau \, \mathfrak{Sin}\left(\frac{2D}{\lambda}\cos\tau\right) \sin\tau \cdot \mathrm{d}\tau = \frac{2i\pi}{\alpha^2} J_1(i\alpha) + \frac{\pi}{\alpha} J_0(i\alpha). \quad (32)$$

[$J_1(i\alpha)$ ist die Besselsche Funktion erster Ordnung.]

Mit Gleichung (30) und (32) finden wir nun, wenn für $\alpha$ sein Wert eingesetzt wird:

$$\frac{\bar{y}}{D} = \frac{\pi}{2}\frac{J_0\left(i\frac{2D}{\lambda}\right)}{\mathfrak{Sin}\frac{2D}{\lambda}} - \frac{\pi}{2}\frac{J_0\left(i\frac{2D}{\lambda}\right) + 2i\frac{J_1\left(i\frac{2D}{\lambda}\right)}{\frac{2D}{\lambda}}}{\mathfrak{Sin}\frac{2D}{\lambda}} = \frac{\pi}{2}\frac{-\frac{2iJ_1\left(i\frac{2D}{\lambda}\right)}{\frac{2D}{\lambda}}}{\mathfrak{Sin}\frac{2D}{\lambda}} \quad (33)$$

oder

$$\frac{\bar{y}}{\lambda} = \frac{\pi}{4}\frac{\frac{2D}{\lambda}}{\mathfrak{Sin}\frac{2D}{\lambda}}\left(\frac{-2iJ_1\left(i\frac{2D}{\lambda}\right)}{\frac{2D}{\lambda}}\right). \quad (33a)$$

Für verschwindendes Magnetfeld ($D \to \infty$) wird $\bar{y} = 0$; die Trägerbewegung folgt im Mittel den elektrischen Feldlinien (vgl. Fig. 2 und 3). Wird dagegen das Magnetfeld sehr stark ($D \to 0$), so erhält man

$$\bar{y} = \frac{\pi}{4}\lambda. \quad (34)$$

Dieses letzte Ergebnis wird aus der Geometrie der Zykloide ohne weiteres verständlich: Es verhält sich ein voller Zykloidendurchmesser zum Bogen wie $\pi D : 4D = \pi : 4$. Da nun bei sehr starken Magnetfeldern $\bar{x} = 0$ wird und der frei durchfallene Bogen im Mittel gleich $\lambda$ ist, folgt hieraus sogleich Gleichung (34).

Die gesuchte Geschwindigkeit $v$ im Verhältnis zur Fortschreitungsgeschwindigkeit $\bar{u}_0$ im elektrischen Felde ist

$$\frac{\bar{v}}{\bar{u}_0} = \frac{\bar{y}}{\lambda}\cdot\frac{\bar{t}_0}{\bar{t}} = \frac{\frac{\pi}{4}\left[-2iJ_1\left(i\frac{2D}{\lambda}\right)\right]}{\sqrt{\frac{\pi}{4}\frac{2D}{\lambda}}J_0\left(i\frac{2D}{\lambda}\right)} \quad (35)$$

Sie verschwindet sowohl für sehr kleine wie auch für sehr große Magnetfelder (Fig. 5 und 6).

Die *resultierende Geschwindigkeit* ist gegen das treibende Feld $\mathfrak{E}$ um einen Winkel $\gamma$ geneigt, der als

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{\bar{v}}{u} = \frac{\frac{\pi}{4}\left[-2i\,J_1\left(i\,\frac{2D}{\lambda}\right)\right]}{\left(\mathfrak{Cotg}\,\frac{2D}{\lambda} - \frac{\lambda}{2D}\right)\mathfrak{Sin}\,\frac{2D}{\lambda}} \tag{36}$$

zu berechnen ist. Er verschwindet für $D \to \infty$ (rein elektrisches Feld), steigt dann zunächst wie

$$\operatorname{tg}\gamma = \sqrt{\frac{\pi}{2\,\frac{2D}{\lambda}}}$$

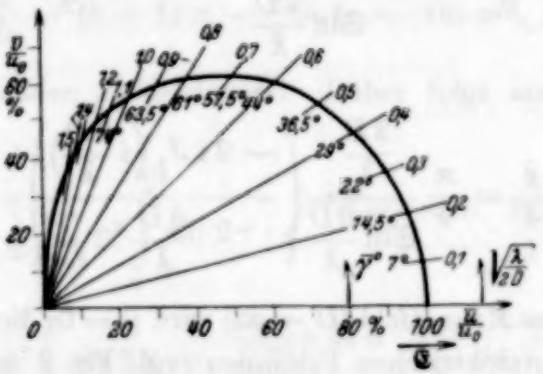



**Fig. 6. Vektordiagramm der resultierenden relativen Geschwindigkeit als Funktion des Magnetfeldes.**

an, bis schließlich für sehr starke Magnetfelder ($D \to 0$) entsprechend

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{\pi}{4}\,3\,\frac{\lambda}{2D}$$

der Winkel $\gamma$ gegen 90° geht (vgl. Fig. 6).

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

# Untersuchungen im Schumanngebiet.

Von **H. Hese, A. Rose** und **R. Gräfin zu Dohna** in Bonn.

(Eingegangen am 16. Februar 1933.)

Für Untersuchungen im Schumanngebiet wurden zwei Spektrographen gebaut, die in ihrer Konstruktion besonders für Aufnahmen von Absorptionsspektren geeignet sind. Diese beiden Spektrographen dienen zu Untersuchungen der Absorption mehratomiger organischer Moleküle und der Bestimmung ihrer Struktur aus spektroskopischen Daten. Zunächst wurden mit dem neueren der beiden Spektrographen (siehe Untersuchungen im Schumanngebiet II) die orientierenden Übersichtsaufnahmen ausgeführt. Dann wurden mit dem Präzisionsspektrographen (siehe unten) die betreffenden Banden aufs genaueste aufgenommen. — Ein eingehendes Literaturstudium über die Struktur mehratomiger organischer Moleküle ist bereits durchgeführt worden und wurde zum Teil im Handbuch der Spektroskopie Kayser-Konen, Bd. VIII, 338—342, 1932 von H. Hese zusammengestellt. Auf diese Literaturübersicht soll in den späteren Arbeiten Bezug genommen werden. — Als weiterer Punkt unseres Arbeitsplanes ist die Schaffung einwandfreier Wellenlängennormalen im Schumanngebiet zu nennen. Die Vorarbeiten dazu sind bereits abgeschlossen und sollen demnächst unter dem Titel: „Untersuchungen im Schumanngebiet. III" von R. Gräfin zu Dohna hier veröffentlicht werden.

## I. Über einen Schumannspektrographen für Präzisionsmessungen.

Von **H. Hese** in Bonn.

Mit 7 Abbildungen.

Bau und Ausrüstung eines Präzisions-Schumannspektrographen wird an Hand von Aufnahmen beschrieben. Der neue Spektrograph gestattet bis zu 30 Spektren auf einer einzigen $9 \times 12\,cm^2$-Platte aufzunehmen, ohne daß das Vakuum in der Apparatur beeinträchtigt wird. Sämtliche Justierungen und der Transport der Platte werden durch neuartige Vakuumkurbeln von außen betätigt. Der Spektrograph liefert eine Dispersion von 8 Å/mm bei 1854 Å bei einem Auflösungsvermögen des Prismas von etwa 30200 in diesem Bereich. Der Kontaktabzug einer Aufnahme des Aluminiumspektrums von 2300 bis 1670 Å wird gegeben. Eine Apparatur zur Aufnahme von Absorptionsspektren (Absorptionsgefäße und kontinuierliche Lichtquelle) wird beschrieben.

Der zu beschreibende Schumann-Spektrograph wurde unter Berücksichtigung der in den unten genannten Arbeiten [siehe Literaturverzeichnis auf S. 751] enthaltenen Erfahrungen im hiesigen Institut gebaut. Im Februar 1931 konnte der Verfasser über den Spektrographen auf einer Gauvereinstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Köln berichten[1]).

[1]) Eine kurze Veröffentlichung erschien damals in der ZS. f. Elektrochem. **37**, 285, 1931.

Die Dimensionen des Spektrographen ergaben sich aus der zu Beginn des Baues bereits vorhandenen Flußspatoptik. Es sind dies ein 60°-Prisma von 27 mm Basis- und 37 mm Kantenlänge und zwei einfache plankonvexe Flußspatlinsen von 30 bzw. 40 cm Brennweite, von Zeiss geschliffen.

Der Apparat wurde nach dem Konstruktionsprinzip von Mc Lennan[1]) gebaut. Wenn auch nach Hartmann[2]) die Brennebene eines Kameraobjektivs nahezu eine Gerade ist, wenn als Objektiv eine einfache plankonvexe Linse aus dem Material des Prismas verwandt wird, und das Prisma von parallelen Strahlen getroffen wird, so muß doch ein Präzisionsspektrograph so gebaut sein, daß jeder kleinere Spektralbereich (hier etwa 300 Å) für sich scharf justiert werden kann. Das wird weiterhin dadurch gefordert, daß die Brennweite der Kollimatorlinse mit kleineren Wellenlängen merklich kürzer wird.

Die Güte des Spaltes ist in erster Linie für tadellose Spektren ausschlaggebend[3]). Es wurde daher nach Bonner Erfahrungen ein Präzisionsspalt gebaut, der eine reproduzierbare Einstellung bis 0,001 mm Spaltweite erlaubt. Dieser Spalt wurde in einen runden Kasten eingebaut, der seinerseits durch einen Schliff auf das Kollimatorrohr gut justierbar aufgesetzt wird.

Die Kollimatorlinse wurde in das Vakuumgehäuse so eingebaut, daß sie mit einer Gewindespindel von 0,2 mm Ganghöhe bequem hin- und herbewegt werden kann.

Prismentisch, Kameraobjektiv und Kassette sollen an Hand der nachfolgenden beiden photographischen Aufnahmen und der Skizze beschrieben werden.

Der Prismentisch ist auf den Aufnahmen deutlich erkennbar. Das Prisma kann um seine Achse zur Einstellung des Minimums der Ablenkung gedreht und die Prismenkante senkrecht zur Basis verschoben werden.

Der Kassettenträger ist in Weiterentwicklung der Mc Lennanschen Ausführung als Dreharm ausgebildet. Dieser Dreharm ist auf dem Prismentisch so gelagert, daß die Drehachse mit der Prismenachse zusammenfällt. Das freie Ende des Dreharmes ist als Ring ausgebildet und gleitet auf einer Schiene (s. Fig. 3). In diesem Ring gleitet ein zweiter Ring, der den Kassettenträger aufnimmt. Der Kassettenträger ist in den Ring so eingebaut, daß die Plattenschicht durch den Ringmittelpunkt geht, also bei einer Drehung im Ring die Mittellinie der Platte an derselben Stelle verbleibt, und nur die

[1]) Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. London (A) **98**, 109—114, 1920.
[2]) W. Hartmann, ZS. f. Instrkde. **20**, 19—20, 1900.
[3]) T. Lyman, l. c. S. 36.

rechte oder linke Plattenseite, je nach Drehungssinn, dem Objektiv genähert wird. Die photographische Platte wird mittels einer Gewindespindel so bewegt, daß die ganze Platte an der Belichtungsblende (s. rechte Photographie) vorbeibewegt werden kann. Auf dem prismennahen Teil des Dreharmes kann die Kameralinse mit einer Gewindespindel (0,2 mm Ganghöhe) justiert werden. Wird der Dreharm auf der Gleitschiene um die Prismenachse gedreht, so kann die photographische Platte die vom Prisma verschieden abgelenkten Spektralbereiche aufnehmen, da sich die Kameralinse mitbewegt. Durch die Kombination der Bewegungen von

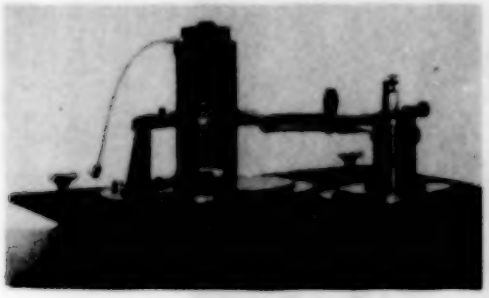


Fig. 1.

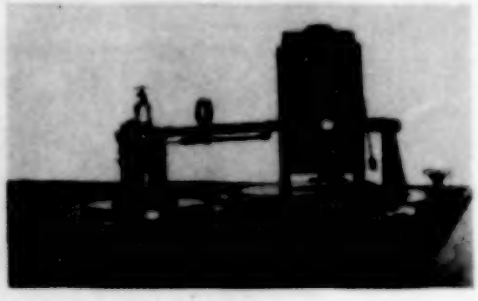


Fig. 2.

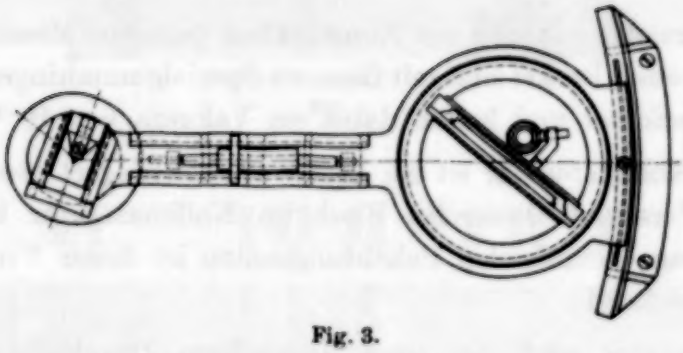


Fig. 3.

Kameraobjektiv, Dreharm und Kassettenträger läßt sich die photographische Schicht kontinuierlich an alle Stellen der Fokalkurve bringen, so daß die Platte immer Tangente an die Brennkurve bleibt. Eine exakte Justierung ist so ermöglicht, wenn für jeden Bereich noch das Minimum der Ablenkung neu justiert wird.

Sämtliche beweglichen Teile sind mit Teilkreisen versehen. Alle Justierungen sind von außen durch Vakuumkurbeln und die auf den Aufnahmen erkennbaren biegsamen Wellen erreichbar. Das Aussehen dieser Kurbeln zeigt die unten folgende Außenaufnahme der Apparatur. Die Kurbeln haben eine starre geknickte Achse, die an ihren beiden Enden

gelagert ist. Die Achsen sind eingeschlossen in biegsame Tombackrohr-Federkörper. Durch am Ende der Kurbeln eingebaute Zählwerke ist die Justierung reproduzierbar. Die auf der Gesamtabbildung sichtbaren drei Kurbeln können wahlweise an die zu bewegenden Achsen oder Spindeln angeschlossen werden. Ohne diese Vakuumkurbeln wäre eine Präzisionsjustierung unmöglich.

Die optische Anordnung wurde nun in das aus der unteren Abbildung (Fig. 4) ersichtliche Vakuumgehäuse eingebaut. Um ein möglichst kleines

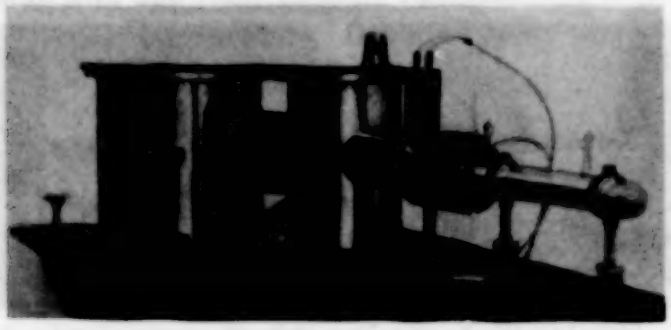


Fig. 4.

Volumen zu erzielen, wurden zur Konstruktion gezogene Messingrohre verwandt. Die beiden Deckel sind mit Siemens-Spezialgummiringen mit Eisenvorlage[1]) abgedichtet und halten dabei ein Vakuum von $10^{-4}$ mm Hg.

Auf das Kollimatorrohr ist ein kleiner Elektromagnet gesetzt, der ein kleines, als Verschluß dienendes Blech im Kollimatorrohr heben kann. Für die in Frage kommenden Belichtungszeiten ist dieser Verschluß vollkommen ausreichend.

Die Apparatur wird mit einer dreistufigen Quecksilber-Diffusionspumpe aus Stahl und einer rotierenden Ölvorpumpe in 20 Minuten auf $10^{-4}$ mm Hg evakuiert. Das Vakuum wurde mit einem Mc Leod-Manometer und einem Entladungsrohr dauernd überwacht. Die Pumpenleitung ist auf dem kleineren Verschlußdeckel angeschlossen.

Der Spaltkasten ist durch eine Platte verschlossen, die einen großen Kernschliff zur Aufnahme der Funkenkammern oder Absorptionsgefäße trägt. Eine in den Kernschliff eingekittete Flußspatplatte schließt den Spektrographen ab.

---

[1]) Siemens-ZS. **8**, 316, 1928.

Die nachfolgende Photographie (Fig. 5) zeigt eine auf den Spaltkasten aufgesetzte Funkenkammer mit einer Elektrode.

Der Kontaktabzug zweier mit dem Apparat aufgenommener Aluminiumspektren folgt (Fig. 6). Die Spektren reichen von etwa 2300 bis 1670 Å. Die beiden Al-Linien 1854 und 1852 Å sind wegen ihrer relativ großen Intensität völlig überstrahlt. Die Aufnahmen sind etwa 20 Minuten belichtet.

Die Länge der einzelnen Linien des Spektrums wird durch die Stellung einer Blende vor dem Spalt des Spektrums bestimmt.

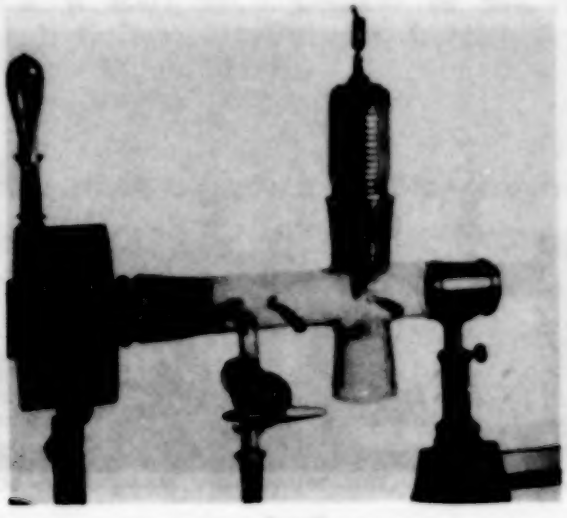


Fig. 5.

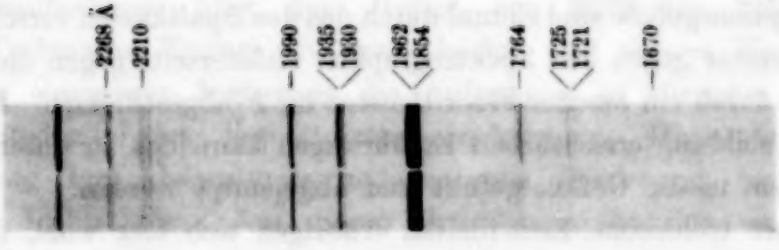



Fig. 6.

Als Aufnahmematerial wurden in der Regel Schumannplatten von Hilger (London) und ölsensibilisierte Agfa-Normalplatten verwandt. Beide Plattensorten liefern bei sachgemäßer Behandlung gute kontrastreiche Spektren. Die oben wiedergegebene Aluminiumaufnahme ist auf Agfa-Normalplatte mit Ölsensibilisierung aufgenommen. Verfasser gibt jetzt den Agfaplatten wegen der klareren Spektren und leichten Beschaffung der Platten den Vorzug.

Wie schon oben erwähnt, wurde die ganze Apparatur in erster Linie für Absorptionsaufnahmen gebaut. Die Absorptionsapparatur wurde daher auch so durchgebildet, daß das Arbeiten mit ihr mühelos möglich ist.

Die im Lichtbild gezeigten Absorptionsgefäße und die Wasserstoffröhre nach Bay und Steiner[1]) wurden von der Firma Hanff & Buest, Berlin, in ausgezeichneter Qualität nach Zeichnungen des Verfassers hergestellt. Sämtliche Absorptionsgefäße, Funkenkammern, Wasserstoffröhren usw. haben einen Normalschliff, so daß alles gegeneinander ausgetauscht werden kann und gut auf den Spaltkastenschliff paßt. Auch bei dem zweiten

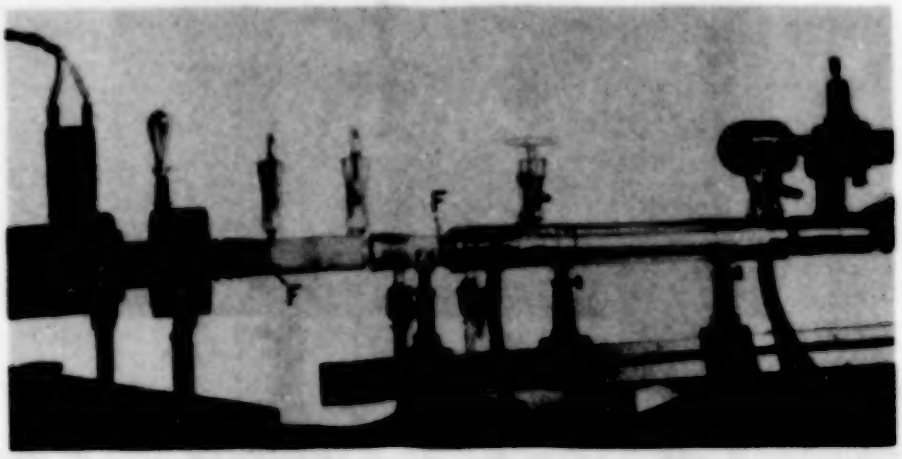



Fig. 7.

Spektrographen von A. Rose (s. unten) ist alles diesen Schliffen angepaßt. Die Absorptionsgefäße sind einmal durch das den Spaltkasten verschließende Flußspatfenster gegen den Spektrographen andererseits gegen die Wasserstoffröhre durch ein zweites Fluoritfenster bei *F* abgeschlossen. Durch die auf der Abbildung ersichtlichen Zuführungen kann das zu untersuchende Gas bequem in die Gefäße gefüllt und abgepumpt werden.

Weitere technische Einzelheiten erübrigen sich hier wohl, da ja die elektrischen Daten für den Betrieb des Funkens und der Wasserstoffröhren usw. als bekannt vorausgesetzt werden können.

Wie in dem Gesamtarbeitsplan zu Anfang der Arbeit mitgeteilt, werden in erster Linie Absorptionsspektren mehratomiger organischer Moleküle mit obigem Spektrographen untersucht. Die ersten dieser Ergebnisse sollen unter dem Titel: „Untersuchungen im Schumanngebiet IV." hier folgen.

[1]) Z. Bay und W. Steiner, ZS. f. Phys. **45**, 337—342, 1927; **59**, 48—53, 1930.

Die Helmholtzgesellschaft und vor allem die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben die Durchführung der Arbeit ermöglicht, wofür der Verfasser auch an dieser Stelle seinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

*Literatur.*

[1]) H. Sponer, Die Naturwissensch. **14**, 356—364, 1926.
[2]) T. Lyman, The Spectroscopy of the extreme Ultraviolet. London 1928.
[3]) C. Leiss, ZS. f. Phys. **44**, 135—138, 1927.
[4]) G. Scheibe, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 355—365, 1929.
[5]) R. Hisch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812—819, 1930.
[6]) L. Janicki u. W. Keil, ZS. f. Instrkde. **50**, 354, 1930.
[7]) G. Cario u. H. D. Schmidt-Ott, ZS. f. Phys. **69**, 719—724, 1931.
[8]) C. Leiss, ebenda **71**, 161, 1931.
[9]) C. Leiss, ebenda **68**, 559—566, 1931.

## II. Über einen einfachen Flußspektrographen und seine Anwendung auf Absorptionsaufnahmen.

Von **Ad. Rose** in Bonn.

Mit 5 Abbildungen.

Die Konstruktion eines Spektrographen wird beschrieben, der auf einer Platte von $4^1/_2 \cdot 6\,cm^2$ 10 Spektren in dem Bereich von 2050 bis 1250 Å übereinander aufzunehmen gestattet. Untersucht wird die ultraviolette Durchlässigkeit von Bortrioxyd und die Absorption von Sauerstoff, Methan, Acetylen und Benzol.

In der vorliegenden Arbeit soll, wie im Arbeitsplan (siehe S. 745) erwähnt, ein Spektrograph beschrieben werden, dessen Auflösung für Übersichtsaufnahmen über das Gebiet von 2050 bis 1250 Å ausreicht. Technische Einfachheit sowie leichte und sichere Handhabung sollen bei einmaliger Justierung die Aufnahmen in kürzester Zeit und unter reproduzierbaren Verhältnissen ermöglichen. Hinzu kommt bei Verwendung für Absorptionsaufnahmen die Forderung nach größtmöglicher Lichtstärke. Aus diesen Gründen ergibt sich eine gewisse Ähnlichkeit im Aufbau des Spektrographen mit dem von G. Cario und H. D. Schmidt-Ott[1]) zu gleichem Zweck gebauten Apparat. Im Gegensatz zu dieser Anordnung steht jedoch bei der vorliegenden Konstruktion der Einfachheit und Stabilität halber der optische Teil zusammen mit der Pumpenleitung fest und ebenso bleiben die Justierungsmöglichkeiten erhalten, die die Konstruktion nicht weiter komplizieren. Erst letzteres gewährleistet ein Optimum an Scharfeinstellung über den relativ großen Wellenlängenbereich, wie das erreichte Auflösungsvermögen zeigt.

[1]) Siehe Literatur unter I, Nr. [7]).

Die Dimensionen des Prismas und der Linsen sind folgende: 60°-Prisma, 19 mm Höhe, 25 mm Kantenlänge, Kollimatorlinse, 18 mm Durchmesser, 100 mm Brennweite, Kameralinse, 21 mm Durchmesser, 100 mm Brennweite. Aus den so gegebenen optischen Werten wurde der Strahlengang für die

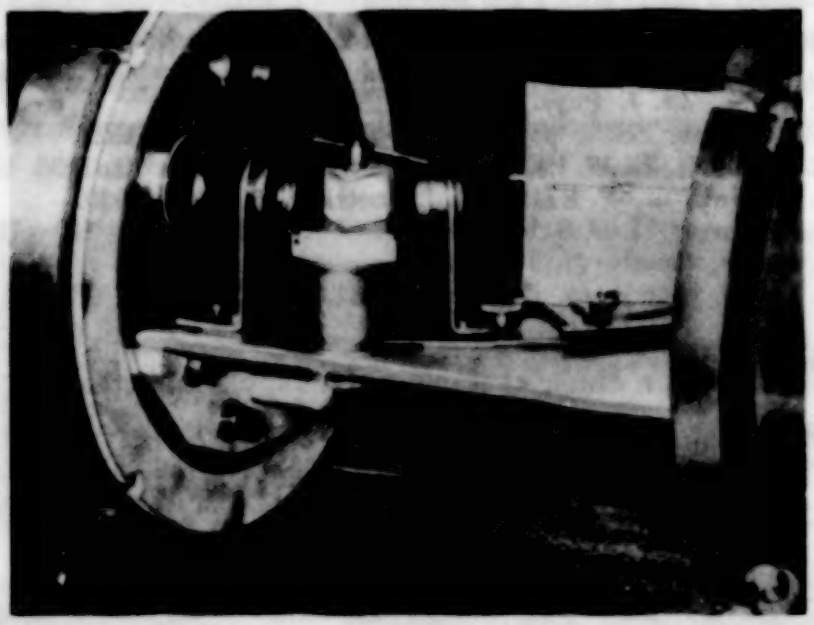


Fig. 1.

Wellenlänge 1540 Å, die der Mitte des abzubildenden Spektrums entspricht, berechnet. Hieraus ergaben sich die Abmessungen der Apparatur.

Der Aufbau (s. Fig. 1) ist folgender:

Eine runde aufrechtstehende Messingplatte ist Träger der gesamten optischen Anordnung und der Pumpenleitung. Zur Vakuumseite hin trägt sie auf einem Winkel Optik und Kassette und nach der Außenseite einen Zweiwegehahn, einen Hohlschliff, der die Funkenkammer oder das Absorptionsgefäß aufnimmt, einen Schliff zur Vertikalbewegung der Kassette und ein Vakuumprüfrohr. Der Vakuumeinschluß der optischen Anordnung erfolgt durch einen waagerecht liegenden Topf, der auf einem in einer Schiene laufenden Fahrgestell an die aufrecht stehende Platte herangefahren wird. An der Schiene ist

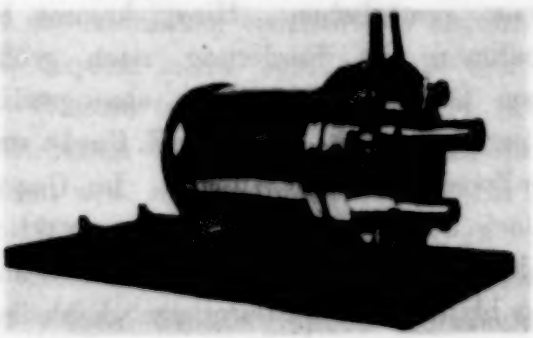


Fig. 2.

gleichzeitig die Frontplatte befestigt, wodurch der ganze Aufbau an Stabilität gewinnt. Zur Abdichtung wird der bereits in I erwähnte Siemensgummi benutzt.

Optik und Kamera sind folgendermaßen angeordnet (Fig. 2):

Die Kollimator- und die Kameralinse befinden sich auf dem Winkel so dicht wie möglich vor bzw. hinter dem Prismentisch. Die Linsen sind in einfachen Fassungen fest aufgestellt. Der Prismentisch ist ein nach einer Seite aufgeschnittener Zylinder, der oben einen kleinen Schlitten mit Haltevorrichtung für das Prisma trägt, um seine Achse drehbar und durch eine Mutter unter dem Winkel festzustellen ist. Der Zylinder ist aufgeschnitten, um eine Bewegung des Hebelarmes, auf dem sich Kameralinse und Kassette befinden, um die Zylinderachse zu ermöglichen, d. h. also den Ablenkungswinkel des Prismas verändern zu können. Die Kassette besteht im wesentlichen aus einer vertikalen Schlittenführung, in der ein kleiner Schlitten, der die $4^1/_2 \times 6\,cm^2$-Platte aufnimmt, hinter einem 3 mm hohen Ausschnitt vorbeibewegt werden kann. Die Bewegung geschieht von außen durch den oben erwähnten Schliff. Der Belichtungsausschnitt ist so gewählt, daß mindestens zehn Aufnahmen übereinander gemacht werden können. Die ganze Kassette ist auf einem Schlitten gegen die Kameralinse zu bewegen und außerdem um eine durch die Plattenschicht gehende Achse drehbar. Der Spalt, der wegen der weiter unten beschriebenen einfachen Konstruktion nur geringe Größe hat, befindet sich in einem beweglichen Tubus. Dieser wiederum steckt in dem Rohr der Frontplatte, welches nach außen den für die Lichtquelle bestimmten Hohlschliff trägt. Das Rohr ist gegen den Vakuumraum durch ein vor dem Spalt eingekittetes Flußspatfenster abgeschlossen. Dadurch, daß Spalt und Kassette gegen die Linsen beweglich sind, ist es möglich, die Linsen selbst möglichst nahe am Prisma fest einzubauen und trotzdem die Justierungsmöglichkeiten zu behalten. Es ist leicht einzusehen, daß hierdurch die Abbildungsfehler der unkorrigierten Linsen weitgehend vermieden werden und größte Lichtstärke erreicht wird.

Der Spalt ist auf folgende Weise von dem Verfasser selbst gebaut worden (Fig. 3). Eine Scheibe von V 2 A-Stahl von 15 mm Radius und 10 mm Dicke wurde halbiert und auf den Halbierungsflächen sowie einer Kreisfläche plangeschliffen. Nachdem von der nicht geschliffenen Kreisfläche her die Halbierungsflächen in der Mitte bis auf eine Schneide von 1 mm Breite abgeschrägt worden sind, wurden die beiden

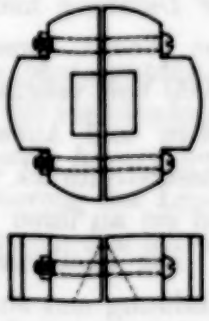


Fig. 3.

Hälften wieder zusammengeschraubt. Die Spaltbreite wird durch in ihrer Dicke gut zu messende Glimmerspaltstücke, die zwischen die plangeschliffenen Flächen gelegt werden, bestimmt. Der Spalt ist auf diese Weise durchaus parallel und reproduzierbar bis zu 1 $\mu$ Breite herzustellen. Ein Beweis für die Güte des Spaltes ist das trotz der geringen Dispersion erreichte Auflösungsvermögen von 1,5 Å bei 1800 Å.

Der im hiesigen Institut gebaute Apparat wird mit einer zweistufigen Pfeiffer-Röntgenpumpe in einer Minute evakuiert und ist somit ohne weitere Vorbereitungen immer aufnahmebereit. Daß der restliche Druck von $10^{-2}$ bis $10^{-3}$ mm Hg keine merkbare Absorption zur Folge hat, ist bei dem äußerst kurzen Lichtweg keineswegs überraschend, da bereits Lyman 1906 bei seinem Apparat mit 200 cm Lichtweg bei einem Druck von 0,17 mm Hg Durchlässigkeit bis annähernd 1400 Å erreicht.

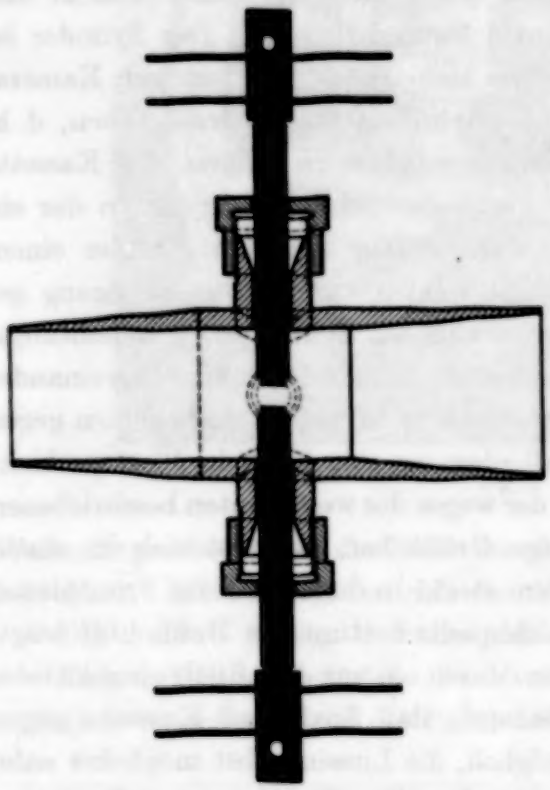


Fig. 4.

Der zu Justierungsaufnahmen benutzte Al- bzw. Cu-Funken wurde in einer Metallkammer erzeugt, die Fig. 4 zeigt.

Die Elektroden sind mit Siegellack in Glasrohre eingekittet und werden mit einer Art Stopfbüchse, die einen Gummiring in einem Konus an das Glas preßt, abgedichtet. Diese Art der Dichtung hielt einen Druck von 100 mm Hg in der Kammer über eine Woche konstant. Die Isolierung genügt für Spannungen bis zu 10000 Volt vollständig. Die Dichtung ermöglicht auch ein einfaches Nachstellen und Auswechseln der Elektroden, die normalerweise bei einem Wasserstoffdruck von 100 mm Hg in 7 mm Abstand brennen. Zur Kühlung sind sie an ihren Enden mit je zwei Kupferblechscheiben versehen.

Zur Justierung ist noch zu bemerken, daß eine gleichmäßig scharfe Abbildung erst zustande kam nach einer um etwa 25° stärkeren Neigung der Kassette gegen die Kollimatorrichtung, als den Berechnungen nach den

Hartmannschen Formeln entsprach, die parallelen Strahlengang voraussetzen und nur angenähert gültig sind. Diese Lage der Bildkurve ergibt sich aus der Überlagerung der chromatischen Aberration der Kollimatorlinse über die bereits bei der Berechnung berücksichtigte der Kameralinse. Es konnte durch die Justierungsmöglichkeiten der Kassette festgestellt werden, daß die Bildebene von der Kameralinse gesehen schwach konkav durchgebogen ist, so daß die Scheitelhöhe des benutzten Ausschnittes ungefähr 2 mm beträgt. Die Fig. 5a zeigt das Al-Spektrum von ungefähr 2000 bis 1300 Å überlagert von dem Wasserstoffvielliniensspektrum.

*Untersuchungen.*

Anschließend an schon etwas weit zurückliegende Versuche von C. Fritsch[1]), F. A. Lindemann und Zschimmer[2]) im nahen Ultraviolett wurde die Durchlässigkeitsgrenze des Bortrioxyd bestimmt, das wegen seiner Verwendung bei ultraviolett durchlässigen Gläsern interessiert. Das $B_2O_3$ läßt sich verhältnismäßig einfach schmelzen und gießen und ist in 5 mm Schichtdicke vollkommen durchlässig bis 1640 Å. Seiner Verwendung als optisches Material steht jedoch vorläufig noch seine Hygroskopie im Wege.

Die Verwendungsfähigkeit des Spektrographen mit einer Dispersion von 21 Å/mm bei 1800 Å und 7 Å bei 1300 Å zur Aufnahme von Absorptionsspektren wurde zunächst an Sauerstoff bewiesen. Weiterhin wurden dann Methan, Acetylen und Benzol untersucht. Wie jedoch in I erwähnt, bilden die vorliegenden Aufnahmen zur exakteren Ausmessung der Spektren nur die Vorarbeiten, die sich mit dem kleinen Spektrographen in sehr viel kürzerer Zeit erledigen lassen als mit dem Präzisionsapparat.

Der Aufbau der Absorptionsapparatur ist im wesentlichen bereits in I beschrieben. Es bleibt nur noch zu erwähnen, daß sich bei den Versuchen schon geringe Mengen Wasserdampf sehr störend bemerkbar machen, so daß es notwendig wurde, in die Gasleitungen Trockentürme mit $P_2O_5$ einzuschalten.

Die Möglichkeit, bis zu zehn Aufnahmen auf eine photographische Platte bringen zu können, wurde benutzt, um Aufnahmen mit verschiedenen Gasen bzw. Gasdrucken und Vergleichsaufnahmen mit leerem Absorptionsgefäß zu machen. Einen wertvollen Anhalt zur Identifizierung der Linien und Banden bietet neben dem Wasserstoff-Vielliniensspektrum das bei den

[1]) C. Fritsch, Phys. ZS. 8, 18, 1907.
[2]) F. A. Lindemann u. W. Zschimmer, ebenda 8, 611, 1908.

meisten Aufnahmen auftretende Stickstoffdublett bei 1745 und 1743 Å. Die Wellenlängen wurden graphisch aus der relativen Dispersionskurve in entsprechend großem Maßstab ermittelt. Die Genauigkeit der Ausmessung beträgt bei einer mittleren Linienschärfe von 0,02 mm im Gebiet

von 2000 bis 1800 Å (Dispersion 30 Å/mm) etwa 0,6 Å,
„ 1800 „ 1300 Å ( „ 10 „ ) „ 0,2 A.

Die Belichtungszeiten betragen, wie die Fig. 5 zeigt, für Funkenspektren wenige Sekunden und für die Absorptionsaufnahmen je nach Druck und Absorption einige Minuten.

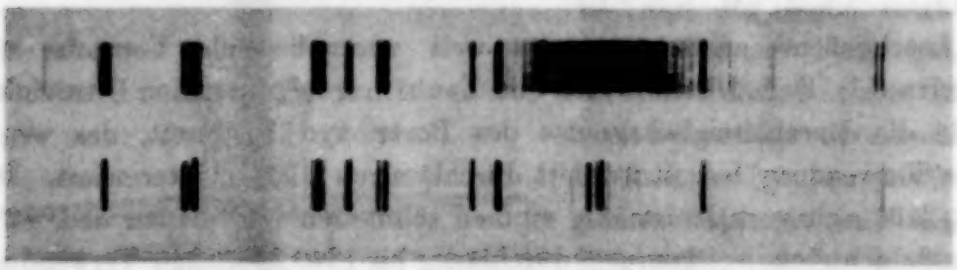


Fig. 5a. Al, 1 min bzw. 10 sec Belichtungszeit auf Agfa-Normal, 3fach linear vergrößert.

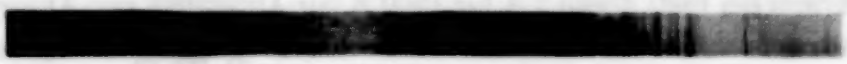


Fig. 5b. Leeraufnahme mit $H_2$-Röhre, 10 min.

Fig. 5c. Absorption von $O_2$ bei 150 mm Druck, 10 min.

Fig. 5d. Absorption von $O_2$ bei 15 mm Druck, 10 min.

Fig. 5e. Absorption von $C_2H_2$ bei 10 mm Druck, 10 min.

Fig. 5f. Absorption von $C_2H_2$ bei 0,1 mm Druck, 20 min.

(Fig. 5b—f in 2,5fach linearer Vergrößerung.)

*Sauerstoff.* Die Absorption des Sauerstoffs im Gebiet 2000 bis 1900 Å ist von J. Ducleaux und P. Jeantet[1]), im extremen Ultraviolett von Schumann[2]), Lyman[3]), und sehr eingehend von Leifson[4]) untersucht worden. Schumann stellte eine Bandenserie bei ungefähr 1850 Å fest, bestehend aus 14 nach dem Roten abschattierten Einzelbanden, wogegen Lyman nur eine kontinuierliche Absorption von 1720 bis 1300 Å bemerkte. Die Feststellung, daß diese Absorption bei 1300 Å aufhört und bei 1000 Å wieder beginnt, wurde von Hopfield gemacht. Leifson photographierte bei einer Sauerstoffschichtdicke von 25 mm und wahrscheinlich (da keine Angaben) bei einem Druck von 760 mm Hg die 14 Schumannschen Banden. Außer diesen Banden, die er zum erstenmal mit einer Genauigkeit größer als 1 Å ausmißt, findet er noch zwei schwache Banden bei 1948 und 1970 Å. Bei vier Banden mißt er die Feinstruktur.

In der vorliegenden Arbeit wird Sauerstoff in einer Schichtdicke von 15 cm bei Drucken von 760 bis 15 mm Hg untersucht. Die Serie der 14 Banden konnte in guter Übereinstimmung mit Leifson photographiert werden. Bei fast allen Banden ist Feinstruktur zu erkennen, die bei den Banden 1831, 1847 und 1864 Å ausgemessen wurde. Bei einem Druck von 760 mm Hg sind keine Einzelbanden mehr zu erkennen. Die kontinuierliche Absorption setzt bei ungefähr 1840 Å ein. Außer den oben erwähnten Banden erscheinen bei einem Druck von 150 mm Hg noch folgende bei 1973, 1948, 1940 und 1920 Å. Diese entsprechen, wie die Tabelle 1 zeigt, teils den nicht eingeordneten Banden Leifsons, teils denen der II. Bandenserie von Ducleaux und Jeantet (Fig. 5c und 5d).

Bei einem Sauerstoffdruck von 15 mm Hg scheint im kürzeren Ultraviolett eine weitere Bandenserie aufzutreten. Bandenkanten und Abschattierung sind jedoch nicht zu erkennen. Den Bandenmitten könnten folgende Wellenlängen entsprechen: 1553, 1546, 1540, 1532, 1526, 1519 Å. Da jedoch für eine Absorption in diesem Wellenlängenbereich das Viellinienspektrum den Untergrund bildet, bleibt die obige Aussage eine Vermutung, solange sie nicht durch eine Aufnahme mit einer kontinuierlichen Lichtquelle bestätigt wird. Sollte dies der Fall sein, so wäre hier ein Bandensystem des $O_2$ gefunden, welches kürzlich von G. Herzberg[5]) als Analogon

---

[1]) J. Ducleaux u. P. Jeantet, C. R. **173**, 581, 1921.
[2]) V. Schumann, Wien. Ber. **102** [2a], 415, 626, 1893.
[3]) T. Lyman, Astrophys. Journ. **27**, 87, 1908.
[4]) S. W. Leifson, ebenda **63**, 73, 1926.
[5]) G. Herzberg, Trans. Faraday Soc. **27**, 378, 1931.

zu der diskontinuierlichen Absorption des Formaldehyd bei 1650 Å vermutet wurde.

Tabelle 1.

| m | Eigene Messungen | | Nach Leifson | | Nach Ducleaux und Jeantet | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | λ | ν | λ | ν | λ | ν |
| | 1973 | 50,684 | 1970 | — | — | — |
| | — | — | — | — | 1960 | 51,021 |
| | 1948 | 51,335 | 1948 | — | — | — |
| | 1940 | 51,546 | — | — | 1938 | 51,585 |
| | 1920 | 52,083 | — | — | 1919 | 52,116 |
| 14 | 1925 | 51,948 | 1924,8 | 51,954 | — | — |
| 13 | 1902 | 52,576 | 1903,1 | 52,546 | 1902 | 52,578 |
| 12 | 1882 | 53,135 | 1883,0 | 53,107 | 1883 | 53,139 |
| 11 | 1864 | 53,648 | 1864,2 | 53,642 | 1863 | 53,670 |
| 10 | 1847 | 54,142 | 1846,9 | 54,145 | — | — |
| 9 | 1831 | 54,615 | 1831,1 | 54,612 | — | — |
| 8 | 1818 | 54,990 | 1816,8 | 55,042 | — | — |
| 7 | 1804 | 55,432 | 1804,3 | 55,423 | — | — |
| 6 | 1792 | 55,804 | 1793,4 | 55,760 | — | — |
| 5 | 1785 | 56,022 | 1783,9 | 56,056 | — | — |
| 4 | 1775 | 56,338 | 1775,9 | 56,309 | — | — |
| 3 | 1768 | 56,561 | 1769,2 | 56,523 | — | — |
| 2 | 1763 | 56,721 | 1763,8 | 56,696 | — | — |
| 1 | 1759 | 56,850 | 1759,6 | 56,831 | — | — |
| 0 | 1756 | 56,948 | 1756,7 | 56,925 | — | — |

*Methan.* Methan ist im äußersten Ultraviolett bisher nur von Leifson in Absorption aufgenommen worden. Er benutzt eine Schichtdicke von 15 mm unter verschiedenen Drucken. Bei einem Druck von 760 mm Hg stellt er vollkommene Absorption unterhalb von 1800 Å fest und bei einem solchen von 6 mm Hg das Auftreten einiger Banden im Gebiet des Vielliniensepktrums.

Unter der Annahme der ungefähren Gültigkeit des Beerschen Gesetzes mußte dementsprechend bei einer Schichtdicke von 15 cm bereits bei einem Druck von 76 mm Hg vollkommene Absorption von 1800 Å an erwartet werden. Jedoch wurde der Beginn der Absorption bei 100 mm Hg erst bei 1600 Å gefunden. Bei 760 mm Hg begann die kontinuierliche Absorption bei 1869 Å und wurde bei 1820 Å vollständig. Mit niedrigeren Drucken verschob sich die Absorptionsgrenze immer weiter ins Ultraviolett. Bei 10 mm Hg liegt sie bei 1484 Å und bei 1 mm Hg bei 1430 Å. Diskontinuierliche Absorption wurde weder bei den von Leifson angegebenen Wellenlängenwerten noch an anderer Stelle gefunden. Dagegen konnte festgestellt werden, daß die von Leifson angegebenen Bandenschwer-

punkte ziemlich genau mit Lücken im Viellinienspektrum zusammenfallen, wie die Tabelle 2 zeigt. Es ist also eine Täuschung hier sehr wahrscheinlich.

Tabelle 2.

| $CH_4$-Banden nach Leifson Å | Lücken im Viellinienspektrum Å |
|---|---|
| 1558 | 1557 |
| 1528 | 1530 |
| 1501 | 1505 |
| 1474 | 1474 |
| 1448 | 1450 |
| 1420 | 1425 |

*Acetylen.* Im roten Teil des Spektrums ist das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylen auf das genaueste von R. Mecke, Hedfeld und Childs[1]) im hiesigen Institut untersucht worden. Die Analyse des Moleküls führte zu der Annahme eines stabförmigen Aufbaues der vier Atome, der dem des Stickstoffs im wesentlichen ähnlich ist. Die Bandenspektren der angeregten Elektronenzustände sind bisher weniger eingehend untersucht worden. Die ersten Beobachtungen im Ultraviolett machten Stark und Lipp[2]). Sie gaben jedoch nur eine recht grobe Absorptionskurve, ohne den Banden exaktere Wellenlängenwerte zuzuordnen. Henri und Landau[3]) geben für die Absorption einer 40 cm dicken Schicht folgende Bandengruppen an:

1. Banden mit Feinstruktur 3157 bis 2872 Å,
2. Banden teils scharf teils diffus 2960 bis 2495 Å,
3. Banden mit Feinstruktur 2327 bis 2236 Å.

In einer neueren Arbeit von G. Kistiakowsky[4]) wird der Versuch gemacht, ein Spektrum von möglichst reinem Acetylen in dem gleichen Gebiet aufzunehmen, die Banden zu analysieren und bestimmten Schwingungen zuzuordnen, sowie das Trägheitsmoment des angeregten Moleküls abzuschätzen. Er legt drei Bandenserien fest bei 2378, 2328 und 2268 Å und schreibt alle anderen bisher in diesem Gebiet gefundenen den Verunreinigungen des Acetylen zu. Nachdem die Untersuchungen der vor-

[1]) R. Mecke, K. Hedfeld u. W. H. J. Childs, ZS. f. Phys. **64**, 151—185, 1930.
[2]) J. Stark u. P. Lipp, ZS. f. phys. Chem. **86**, 36, 1914.
[3]) V. Henri u. M. Landau, C. R. **156**, 697, 1913.
[4]) G. Kistiakowsky, Phys. Rev. **37**, 276, 1931.

liegenden Arbeit bereits abgeschlossen waren, wurden von G. Herzberg[1]) Arbeiten veröffentlicht, in denen Acetylen in 20 cm Schicht und unter verschiedenen Drucken mit einem 2 m-Vakuumgitter in Absorption aufgenommen wurde. G. Herzberg findet ein sehr schwaches Absorptionsbandensystem ausgehend von 2070 Å und gibt für die Hauptbanden zwei Wellenzahlendifferenzen 1365 $cm^{-1}$ und 865 $cm^{-1}$ an. Ein anderes sehr intensives Bandensystem soll bei ungefähr 1540 Å beginnen, ist aber schlecht zu messen, da das Viellinienspektrum den Untergrund bildet. Die Wellenzahlendifferenz beträgt hier 1710 $cm^{-1}$. Die Struktur dieser Banden, die in Analogie zu den Stickstoffbanden bei 1450 Å gesetzt werden, soll weiter untersucht werden. Bei höheren Drucken wird kontinuierliche Absorption von 1880 Å an gemessen und eine photochemische Aufspaltung des $C_2H_2$ in HC—C und H vermutet.

In der vorliegenden Arbeit wurde Acetylen in 15 cm Schicht unter Drucken von 760 bis 0,1 mm Hg untersucht. Wie die Fig. 5e und 5f zeigen, konnte eine große Zahl von Banden in dem Bereich 2014 bis 1650 Å photographiert werden, deren Intensität wie bei Herzberg nach der kurzwelligen Seite zunimmt. Feinstruktur kann nicht beobachtet werden. Aus den Fig. 5e und 5f ist zu ersehen, daß die Banden sich in zwei Gruppen sehr verschiedener Intensität teilen, von denen die erste von 2014 bis 1834 Å bei einem Gasdruck von 10 mm Hg erscheint, und die zweite von 1824 Å bei 0,1 mm Hg. Die Banden der ersten Gruppe zeigen wechselnde Intensitäten, die äußerlich an das bekannte Rotationsschwingungsspektrum erinnern. Bei der zweiten Gruppe ist die durchschnittliche Wellenzahlendifferenz größer, und schwächere Zwischenbanden sind nicht mehr zu erkennen. Die Messungen sind jedoch hier wesentlich ungenauer, da die Banden recht breit und verwaschen sind. Das erste Bandensystem scheint mit dem von Herzberg bei 2070 Å identisch zu sein. Durch die wesentlich geringere Lichtstärke ist das Nichterscheinen der schwächeren Banden erklärlich. Daß die hier festgestellten Wellenzahlendifferenzen trotzdem noch um Vielfache kleiner als die von Herzberg gefundenen sind, ergibt sich durch eine Überlagerung seiner zwei Bandensysteme. Bei 10 mm Hg schließt sich zunächst an die Banden von 1834 Å kontinuierliche Absorption an, die bei 1538 Å wieder in diskontinuierliche übergehen scheint. Diese Absorption kann den von Herzberg bei 1540 Å festgestellten Banden entsprechen, wenngleich auch hier in den Andeutungen von Banden die

[1]) G. Herzberg, Trans. Faraday Soc. **27**, 378, 1931.

Wellenzahlendifferenzen erheblich kleiner als 1710 $cm^{-1}$ sind. Bei einem Druck von 760 mm Hg sind keine Banden, sondern nur kontinuierliche Absorption über das ganze Gebiet festzustellen. Die ersten Banden bis 2004 Å erscheinen bei 100 mm Hg. Die niedrigeren Drucke von 5 mm abwärts wurden durch Verdünnen mit Wasserstoff erreicht.

Tabelle 3. Acetylenbanden.

| | I | $\lambda$ | $\nu$ | $\Delta\nu$ | $\Delta\nu$ der Hauptbanden |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 5 | 2014 | 49 652 | — | — |
| | 4 | 2003 | 49 925 | 273 | — |
| | 7 | 1997 | 50 075 | 150 | 423 |
| | 6 | 1990 | 50 251 | 176 | — |
| | 8 | 1980 | 50 505 | 254 | 430 |
| | 7 | 1973 | 50 684 | 179 | — |
| | 11 | 1964 | 50 916 | 222 | 411 |
| | 9 | 1952 | 51 230 | 314 | — |
| | 13 | 1945 | 51 414 | 184 | 498 |
| | 10 | 1938 | 51 600 | 186 | — |
| | 16 | 1929 | 51 840 | 240 | 426 |
| | 13 | 1923 | 52 004 | 162 | — |
| | 19 | 1912 | 52 301 | 299 | 461 |
| | 16 | 1903 | 52 549 | 248 | — |
| | 23 | 1895 | 52 770 | 221 | 469 |
| | 21 | 1889 | 52 938 | 168 | — |
| | 28 | 1880 | 53 191 | 253 | 421 |
| | 26 | 1871 | 53 447 | 256 | — |
| | 34 | 1863 | 53 677 | 230 | 486 |
| | 31 | 1855 | 53 908 | 231 | — |
| | 38 | 1847 | 54 142 | 234 | 465 |
| | 40 | 1842 | 54 289 | 147 | — |
| | 44 | 1834 b | 54 526 | 237 | 384 |
| II. | stark | 1824 | 54 825 | — | — |
| | | 1805 | 55 402 | — | 577 |
| | | 1783 | 56 085 | — | 683 |
| | | 1759 | 56 850 | — | 765 |
| | | 1733 | 57 703 | — | 853 |
| | | 1715 | 58 309 | — | 606 |
| | | 1689 | 59 207 | — | 898 |
| | | 1669 | 59 916 | — | 709 |
| | | 1650 | 60 606 | — | 690 |

Eine Hydrogenisation des $C_2H_2$ zu $CH_4$, welche bei Anwesenheit von $H_2$ unter Einstrahlung des kurzwelligen Lichtes in geringem Maße zu erwarten ist, kann bei den kurzen Belichtungszeiten ebensowenig spektroskopisch nachgewiesen werden, wie die ebenfalls zu erwartende Polymerisation des $C_2H_2$ zu $C_6H_6$. Erwähnt sei noch, daß sich hier ebenso wie später beim Benzol bei längeren Belichtungszeiten und mit höheren Drucken

ein stark grün fluoreszierender Beschlag auf dem Fenster der Wasserstoffröhre bildete.

*Benzol.* Das Benzolspektrum ist sehr eingehend von V. Henri[1]) untersucht worden. Er hat für die im Ultravioletten liegenden Bandensysteme dreier verschiedener Elektronenzustände bei 2667, 2589 und 2068 Å quantentheoretische Formeln empirisch aufgestellt und die Feinstruktur der Banden der ersten zwei Systeme durch Aufnahmen bei niedrigem Dampfdruck zu analysieren versucht. Die Intensität der drei Bandensysteme nimmt nach seinen Messungen im Verhältnis 1 : 10 : 300 nach der kurzwelligen Seite zu. Die zweite Serie wurde bei 1 bis 3 mm Hg in 100 cm Schicht photographiert. Von der dritten Serie konnten bisher nur bei Verwendung von hochverdünnten Benzollösungen die ersten drei Banden bei ungefähr 2068, 2034 und 1978 Å festgestellt werden. Nach den Angaben von Henri sind diese diffus und von einer kontinuierlichen Absorption überlagert, so daß er zu der Annahme einer Prädissoziation des Moleküls kommt.

In dem Wellenlängenbereich des hier verwendeten Spektrographen war das Auftreten des dritten Henrischen Bandensystems bei 0,1 bis 0,5 mm Hg in 15 cm Schicht nach den obigen Angaben zu erwarten. Die Aufnahmen zeigten jedoch selbst bis zu Drucken von 0,01 mm Hg nur mehr oder weniger starke kontinuierliche Absorption über den ganzen Bereich. Bei 1556 Å treten ähnlich wie beim Acetylen Andeutungen von Banden auf, die aber hier aus demselben Grunde wie dort nicht näher bestimmt werden können. Die Banden des zweiten Systems werden mit der entsprechend umjustierten Apparatur gut erhalten. Erschwert werden die Untersuchungen des Benzols durch das große Lösungsvermögen des Dampfes in dem Dichtungsmaterial der Schliffe und dem Kitt der Flußspatfenster. Daß sich auf den letzteren schon nach kurzer Zeit ein fluoreszierender Beschlag bildet, der auch durch längeres Pumpen nicht mehr zu entfernen ist, wurde bereits erwähnt. Ebenso wurde eine gelbgrüne Phosphoreszenz des Flußspats bemerkt, über die kürzlich Lau und Reichenheim[2]) berichteten.

Soweit diese vorläufigen Versuche überhaupt eine Erklärung für das Nichterscheinen der Henrischen Benzolbanden gestatten, wäre dafür folgende Möglichkeit gegeben. Es ist bekannt, daß sich bei Einstrahlung ultravioletten Lichtes in Benzol ein Gleichgewicht $C_6H_6 \rightleftarrows 3\,C_2H_2$ bildet.

---

[1]) V. Henri, Journ. de phys. et le Rad. **3**, 181, 1922; Structure des molecules, Paris 1925.

[2]) E. Lau u. O. Reichenheim, Ann. d. Phys. **12**, 69, 1932.

Da in der vorliegenden Arbeit, wie auch Herzberg feststellt, an der Stelle, an welcher das dritte Bandensystem des Benzols beginnen soll, die ersten Banden einer Acetylenserie mit derselben Intensitätszunahme nach dem Violett liegen, so ist durchaus möglich, daß die von Henri gemessenen Banden dem Acetylen zuzuschreiben sind. Das Nichterscheinen der Banden bei den hier vorliegenden Untersuchungen ist dann dadurch erklärt, daß die kurzen Belichtungszeiten zur Bildung genügender Mengen $C_2H_2$ nicht ausreichen und bei längeren die Flußspatfenster durch den Beschlag undurchlässig werden.

Zu Dank verpflichtet bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Apparate ich benutzen durfte.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

# Das Rotationsschwingungsspektrum des Äthylens im nahen Ultrarot[1]).

Von **W. Scheib** und **P. Lueg** in Bonn.

(Eingegangen am 16. Februar 1933.)

Die Rotationsschwingungsbande des Äthylens bei $\lambda$ 8715 wird mit großer Dispersion (2,6 Å/mm) photographiert und durch Aufstellung von Kombinationsbeziehungen analysiert. Das mittlere Trägheitsmoment der Ähtylenmolekel wird zu $28{,}85 \cdot 10^{-40}$ g · cm² bestimmt, die Kernabstände C—H zu $1{,}08 \cdot 10^{-8}$ cm (übernommen aus der Methananalyse) und C=C zu $1{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm. Mit zunehmender chemischer Bindung findet eine Verkleinerung des Abstandes der beiden Kohlenstoffatome statt: Einfachbindung im Diamantgitter $1{,}54 \cdot 10^{-8}$ cm; Doppelbindung beim Äthylen $1{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm, Dreifachbindung beim Acetylen $1{,}19 \cdot 10^{-8}$ cm. Der aus der Analyse errechnete Wert der doppelten Kohlenstoffbindung stimmt gut mit dem durch Beugung von Elektronen beim Durchgang durch einen Strahl von Äthylengas gefundenen überein ($1{,}32 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-8}$ cm). Die Zuordnung der Bande zu einem der bekannten Schwingungstypen wird diskutiert.

Die Versuche, aus der Analyse der Rotationsfeinstruktur der Spektra mehratomiger Moleküle Rückschlüsse zu ziehen auf ihren molekularen Bau, mußten bis vor kurzem scheitern an dem Fehlen einer allgemeinen Methode der Linieneinordnung. Erst neuerdings ist es Mecke und Baumann[2]) unter Zugrundelegung und Erweiterung der von Kramers, Ittmann und Dennison[3]) abgeleiteten Formeln für die Rotationsniveaus eines starren unsymmetrischen Rotators gelungen, durch die vollständige Analyse einiger Wasserdampfbanden die komplizierte Struktur eines mehratomigen Moleküls zu entwirren. Aber schon vorher war der Versuch geglückt, die bei der Einordnung zweiatomiger Spektra mit viel Erfolg benutzten Kombinationsbeziehungen auf solche mehratomigen Moleküle anzuwenden, bei denen man eine lineare Anordnung der Atome und damit nur *ein* Trägheitsmoment erwarten durfte, nämlich bei Acetylen $C_2H_2$[4]) und Blausäure HCN[5]). Bekanntlich[6]) bewährt sich oft das Verfahren,

[1]) Vorgetragen von W. Scheib auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bonn am 16. Juli 1932.

[2]) R. Mecke u. W. Baumann, Phys. ZS. **33**, 833, 1932.

[3]) H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **53**, 553, 1929; **58**, 217, 1930; **60**, 663, 1930; D. M. Dennison, Rev. of Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

[4]) K. Hedfeld u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 151, 1930; W. H. T. Childs u. R. Mecke, ebenda **64**, 162, 1930.

[5]) R. M. Badger u. I. L. Binder, Phys. Rev. (2) **37**, 800, 1931.

[6]) R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. **16**, 409; **16**, 421; **17**, 1, 1932.

sich ein vielatomiges Molekül aus Atomgruppen aufgebaut zu denken. Das führt beim Äthylen auf $CH_2$-Gruppen. Nimmt man diese an, so vereinfacht sich das Problem des unsymmetrischen Kreisels zu dem eines annähernd symmetrischen Kreisels, dessen Rotationscharakter noch ganz dem eines gestreckten, zweiatomigen Moleküls mit zwei fast gleichen großen und einem sehr kleinen Trägheitsmoment entspricht. Die Anwendung der Kombinationsbeziehungen zweiatomiger Moleküle bei der Einordnung der Linien der Äthylenbande 8715 Å erwies sich tatsächlich als durchaus möglich und führte zu einer Bestimmung der wichtigsten Daten des molekularen Aufbaues.

Im Jahre 1905 veröffentlichte Coblentz[1]) einige mit Prismenspektrometer und Thermoelement aufgenommene Absorptionsbanden des Äthylens im Bereiche 3 bis 15 $\mu$. Diese Banden wurden dann von Levin und Meyer[2]) mit größerer Dispersion aufgenommen, ohne jedoch die für eine Analyse der Feinstruktur erforderliche Auflösung der komplexen Struktur zu erreichen. Die bereits von Coblentz gefundenen vier Hauptabsorptionsgebiete bei 10,5 $\mu$, 6,9 $\mu$, 5,3 $\mu$ und 3,3 $\mu$ konnten von Levin und Meyer bestätigt werden; dazu kam eine schwache Absorption bei 11,8 $\mu$, 5,8 $\mu$, 4,9 $\mu$, 2,3 $\mu$, die auch Coblentz schon schwach angedeutet erhalten hatte. Ein schwaches Absorptionsmaximum bei 4,3 $\mu$ konnte nicht wiedergefunden werden. Die Absorption bei 3,3 $\mu$ erwies sich als durch zwei nahe beieinander liegende Banden bei 3,35 und 3,22 $\mu$ hervorgerufen; das schwache Maximum bei 2,3 $\mu$ ließ sich in vier Einzelbanden 2,4 $\mu$, 2,3 $\mu$, 2,2 $\mu$ und 2,1 $\mu$ zerlegen. Im vergangenen Jahre fanden Badger und Binder[3]) im nahen Ultrarot die schwache Bande bei 8715 Å als einzige Äthylenbande in dem von ihnen photographierten Gebiet von 6500 bis 9500 Å. Die Zahl der von ihnen gemessenen Linien war jedoch zu gering, um eine Analyse der Rotationsstruktur darauf aufbauen zu können, da sie nur die stärksten Linien der Bande erhielten. Durch Vergrößerung der Zahl auf ungefähr das Doppelte durch das Hinzukommen einer Reihe weniger intensiver Linien wurde erst die Möglichkeit geschaffen, eine Analyse erfolgreich in Angriff zu nehmen.

Die Aufnahmen wurden mit einem großen 6,4 m-Konkavgitter gemacht. Dispersion 2,06 Å/mm. Als Absorptionsrohr diente ein Eisenblechrohr von 6 m Länge und 25 cm Durchmesser, durch das das Licht einer Wolframpunktlichtlampe mit 7,5 Amp. Strombelastung zweimal hindurchgeschickt wurde. Die zweite Ordnung des Gitterspektrums wurde durch ein

[1]) W. W. Coblentz, Publications of the Carnegie Institution of Washington **35**, 1905.
[2]) A. Levin u. C. F. Meyer, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 137, 1928.
[3]) R. M. Badger u. I. L. Binder, Phys. Rev. (2) **38**, 1442, 1931.

Rotfilter ausgeblendet. Der durch Reflexions- und Streuverluste durch zwei Linsen, einen Spiegel, zwei Verschlußplatten und ein Rotfilter bedingte Intensitätsverlust machte bei der sowieso schon geringen Absorption des Äthylens Expositionszeiten von 8 Stunden erforderlich. Das Äthylen wurde einer Bombe entnommen, die von den I. G. Farben geliefert wurde und strömte während der Aufnahme dauernd durch das Absorptionsrohr. Als Plattenmaterial wurden hypersensibilisierte Agfa-Infrarotplatten benutzt. Die Linien wurden gegen Eisennormalen zweiter Ordnung ausgemessen, die Intensitäten okular nach einer zehnstufigen Skale geschätzt. Wegen der außerordentlich geringen Absorption des Äthylens in der untersuchten Gegend und der dadurch bedingten großen Schichtdicke war bei den Aufnahmen eine verhältnismäßig große Spaltbreite unvermeidlich. Die Linien sind trotzdem noch recht schwach und etwas diffus, so daß es zur Ausmessung erforderlich war, eine Reihe schwacher Linien anzupunktieren und unter der Meßmaschine die Punkte zu messen. Die Meßgenauigkeit dürfte demnach 0,1 bis 0,4 Å nicht übersteigen, genügt aber, wie aus den Tabellen zu ersehen ist, für eine eindeutige Zuordnung vollkommen.

Da die Struktur des Äthylenmoleküls $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ Ähnlichkeit hat mit dem stabförmigen Typus des Acetylens H–C≡C–H (an Stelle der C–H-Valenz tritt ein $C\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$-Radikal), wurde der Versuch gemacht, die Kombinationsbeziehungen zweiatomiger Moleküle bei der Analyse der Rotationsstruktur anzuwenden. Wir wählten den Termansatz

$$P(J) = \nu_0 + F'(J-1) - F''(J),$$
$$R(J) = \nu_0 + F'(J+1) - F''(J),$$

aus dem sich die Kombinationsbeziehungen ergeben:

$$R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) \sim 4\,B'(J+\tfrac{1}{2}),$$
$$R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) \sim 4\,B''(J+\tfrac{1}{2}).$$

Tabelle 1 gibt die Einordnung der Linien nach obigem Termansatz. Dazu ist zu bemerken, daß durch einmalige Anwendung der Kombinationsbeziehungen nur die Hälfte der auf den Platten gemessenen Linien eingeordnet werden konnte. Erst durch nochmalige Anwendung desselben Verfahrens gelang es, alle Linien unterzubringen. Dadurch bekommt die Bande Dublettstrukturcharakter, wie er bereits bei Banden vom Typus $YX_3$ beobachtet wurde[1]). Eine Erklärung für diese Erscheinung soll

[1]) E. F. Barker, Phys. Rev. (2) **33**, 684, 1929; D. M. Dennison, Rev. of Mod. Phys. **3**, 280, 1931; D. M. Dennison u. J. D. Hardy, Phys. Rev. (2) **39**, 938, 1932; W. Langseth, ZS. f. Phys. **77**, 60, 1932 (Ramanspektrum); H. J. Unger, Phys. Rev. (2) **43**, 123, 1933.

Tabelle 1.

| $J$ | $R_1$ | | $P_1$ | | $R_2$ | | $P_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ | $\nu$ | $\lambda$ | $\nu$ | $\lambda$ | $\nu$ | $\lambda$ | $\nu$ |
| 3 | 8708,17[1]) | 11 480,32 | — | — | 8707,34 | 11 481,41 | — | — |
| 4 | 05,54 | 83,79 | 8718,50 | 11 466,72 | 06,68 | 82,28 | — | — |
| 5 | 05,08 | 84,39 | 21,05 | 63,37 | 04,13 | 85,65 | 8720,12 | 11 464,59 |
| 6 | 02,63 | 87,62 | 21,94 | 62,20 | 03,71 | 86,20 | 22,63 | 61,29 |
| 7 | 02,00 | 88,45 | 24,35 | 59,03 | 01,42 | 89,22 | 23,36 | 60,33 |
| 8 | 00,07 | 91,00 | 25,08 | 58,07 | 00,89 | 89,92 | 25,74 | 57,21 |
| 9 | 8699,34 | 91,98 | 26,77 | 55,86 | 8698,55 | 93,02 | 26,18 | 56,63 |
| 10 | 96,82 | 95,31 | 27,50 | 54,90 | 97,65 | 94,21 | 28,47 | 53,62 |
| 11 | 96,04 | 96,34 | 30,10 | 51,49 | 95,53 | 97,01 | 29,06 | 52,85 |
| 12 | 94,27 | 98,68 | 30,35 | 51,16 | 94,70 | 98,11 | 31,19 | 50,06 |
| 13 | 93,48 | 99,73 | 32,33 | 48,56 | 92,74 | 11 500,70 | 32,33 | 48,56 |
| 14 | 91,25 | 11 502,67 | 33,38 | 47,19 | 92,09 | 01,56 | 34,01 | 46,36 |
| 15 | 90,40 | 03,80 | 35,58 | 44,31 | 89,74 | 04,67 | 35,01 | 45,05 |
| 16 | 87,91 | 07,10 | 36,50 | 43,10 | 89,14 | 05,46 | 37,31 | 42,04 |
| 17 | 83,33 | 07,86 | 38,91 | 39,95 | 86,90 | 08,43 | 38,31 | 40,73 |
| 18 | 85,95 | 09,68 | 39,63 | 39,00 | 85,95 | 09,68 | 40,14 | 38,35 |
| 19 | 84,85 | 11,15 | 41,40 | 36,68 | 84,11 | 12,13 | 40,88 | 37,36 |
| 20 | 82,48 | 14,29 | 41,99 | 35,90 | 83,47 | 12,98 | 42,89 | 34,73 |
| 21 | 81,67 | 15,36 | 44,45 | 32,69 | — | — | 43,57 | 33,82 |
| 22 | 79,68 | 18,01 | 45,43 | 31,41 | — | — | — | — |
| 23 | — | — | 47,72 | 28,41 | — | — | — | — |

Tabelle 2.

| | $R_1(J) - P_1(J)$ | $\frac{R(J-1)}{P_1(J+1)}$ | $R_2(J) - P_2(J)$ | $\frac{R_2(J-1)}{P_2(J+1)}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4 | 17,07 | 16,95 | — | — |
| 5 | 21,02 | 21,59 | 21,06 | 20,99 |
| 6 | 25,42 | 25,36 | 24,91 | 25,32 |
| 7 | 29,42 | 29,55 | 28,89 | 28,99 |
| 8 | 32,93 | 32,59 | 32,71 | 32,59 |
| 9 | 36,12 | 36,10 | 36,39 | 36,30 |
| 10 | 40,41 | 40,49 | 40,59 | 40,17 |
| 11 | 44,85 | 41,15 | 44,16 | 44,15 |
| 12 | 47,52 | 47,78 | 48,05 | 48,45 |
| 13 | 51,17 | 51,49 | 52,14 | 51,75 |
| 14 | 55,48 | 55,42 | 55,20 | 55,65 |
| 15 | 59,49 | 59,57 | 59,62 | 59,52 |
| 16 | 64,00 | 63,85 | 63,42 | 63,95 |
| 17 | 67,91 | 68,10 | 67,70 | 67,11 |
| 18 | 70,68 | 71,18 | 71,33 | 71,07 |
| 19 | 74,47 | 73,78 | 74,77 | 74,95 |
| 20 | 78,39 | 78,46 | 78,25 | 78,31 |
| 21 | 82,67 | 82,88 | — | — |
| 22 | 86,60 | 86,95 | — | — |

[1]) In der obigen Tabelle ist die zweite Stelle hinter dem Komma noch angegeben, um die erste richtig abrunden zu können und entsprechend bei den Schwingungszahlen, weil bei vielen Linien die Zehntel als richtig angesehen werden müssen.

nicht gegeben werden. Eine Deutung nach Art der von Mecke an den Wasserdampfbanden durchgeführten Analyse auf Grund der Aufspaltung jedes einem $J$-Wert zugehörigen Niveaus in $2J + 1$ scheint nicht in Frage zu kommen. Als Bezeichnungen der Zweige wurden die Buchstaben $R_1$ und $R_2$ für die beiden nach größeren $\nu$ gehenden Serien, $P_1$ und $P_2$ für die beiden nach kleineren $\nu$ gehenden Serien gewählt. In der Mitte der Bande befindet sich eine Anhäufung von Linien, die der Existenz eines unaufgelösten $Q$-Zweiges zugeschrieben werden. Tabelle 1 gibt die Zusammenstellung der Zweige mit den ihnen zugeschriebenen Quantenzahlen $J$; Tabelle 2 die Werte der aus den Kombinationsbeziehungen errechneten $\Delta\nu's$. Bei Berücksichtigung der wegen der Unschärfe und Schwäche der Linien nur geringen Meßgenauigkeit muß die Übereinstimmung entsprechender Frequenzdifferenzen als befriedigend bezeichnet werden. Die ersten zwei Glieder konnten wegen starker Überlagerung mit den Linien des $Q$-Zweiges nicht gemessen werden, so daß der Wert für $B$ ($J = 0$) aus der Reihe der $B$-Werte extrapoliert werden mußte. Die beiden Werte $B$ für Anfangs- und Endzustand stimmen fast überein, so daß nur ein Wert angegeben worden ist. Die Rechnung führte zu einem Werte $B = 0{,}960$, aus dem sich das Trägheitsmoment zu $28{,}85 \cdot 10^{-40}$ g · cm² ergibt. Der daraus errechnete Wert des Kernabstandes beträgt $1{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm.

Aus der Analyse, durch die (mit Ausnahme der Linien des $Q$-Zweiges) sämtliche auf der Platte befindliche Linien eingeordnet werden konnten, ergibt sich nur *ein* Wert des Trägheitsmomentes. Die Struktur der Äthylenmolekel $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!C\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ mit dem gewinkelten $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!C$-Radikal bedingt aber die Existenz dreier Trägheitsmomente (wenn die Ebenen der beiden Radikale senkrecht aufeinander stehen, werden zwei von ihnen gleich). Die Existenz dreier Trägheitsmomente erfordert, wie Mecke bei der Analyse der Wasserdampfbanden zeigt, die Aufspaltung jedes zu einem $I$-Wert gehörigen Niveaus in $2J + 1$, so daß damit auch eine Vergrößerung der Linienzahl hervorgerufen wird. Durch eine einfache Rechnung unter Zugrundelegung des einen aus der Analyse errechneten Trägheitsmomentes läßt sich aber leicht zeigen, daß der Unterschied der beiden großen Trägheitsmomente zu gering, um durch die dadurch hervorgerufene Aufspaltung der Energieniveaus eine innerhalb des Auflösungsvermögens des Gitters zu beobachtende Aufspaltung einer Linie in zwei oder mehrere zu bewirken[1]). Da für die Aufspaltung in $2J + 1$-

[1]) Auch Ch. M. Lewis, Phys. Rev. **41**, 389, 1932 findet im Ramaneffekt trotz komplizierter Struktur in keinem Falle Anzeichen für die Existenz von mehr als einem Trägheitmoment.

Energieniveaus die Regel gilt, daß ihr Mittelwert $\Sigma F_i(J)/2J+1$ darstellbar ist durch die Formel des zweiatomigen Moleküls $E_{\text{mittl.}} = \overline{B}\, J\,(J+1)$, bei dem $\overline{B}$ auch nur der Mittelwert $\overline{B} = {}^1/_3\,(B_1 + B_2 + B_3)$ der wirklichen $B$-Konstanten ist, gibt der aus der Analyse der Bande errechnete Wert von $B$ auch nur ein mittleres Trägheitsmoment, dessen Wert sich aber von den Werten der beiden großen Trägheitsmomente nicht erheblich unterscheiden wird. Das Trägheitsmoment, bezogen auf die C=C-Achse, ist gegenüber den beiden fast gleichen um die beiden anderen Achsen nur sehr klein. Die Berechnung des Kernabstandes C=C, der, da er aus dem *einen* Mittelwert des Trägheitsmomentes bestimmt wird, auch nur einen Mittelwert darstellt, konnte nur roh durchgeführt werden. Da sich mehrere Kernabstände nicht aus einer Trägheitsmomentbestimmung errechnen lassen, wurde der Wert des C—H-Abstandes und der Winkel zwischen den beiden H-Atomen des C—H-Radikals aus der Analyse des Methanspektrums entnommen (C—H $1{,}08 \cdot 10^{-8}$ cm, $\varphi = 109^0\,28'$) und unter Zugrundelegung dieser Werte ein mittlerer C=C-Abstand von $1{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm errechnet. Aus der Analyse des Acetylenspektrums ergibt sich für den Abstand der dreifach gebundenen C-Atome der Wert $1{,}19 \cdot 10^{-8}$ cm [1]). Für das Diamantgitter, in dem die C-Atome einfach gebunden sind, ist der Wert $1{,}54 \cdot 10^{-8}$ cm bekannt. Der aus der Analyse der Äthylenbande für die doppelte Kohlenstoffbindung bestimmte mittlere Kernabstand von $1{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm liegt zwischen diesen beiden Werten. Mit zunehmender chemischer Bindung tritt also eine Verfestigung der Kohlenstoffbindung ein.

Einen fast gleichen Wert des Kernabstandes der beiden doppelt gebundenen C-Atome des Äthylens errechnet Wierl [2]) nach einer ganz anderen Methode. Er konnte zeigen, daß die Winkelverteilung eines Strahles homogener schneller Elektronen nach dem Durchqueren eines molekularen Dampfstrahles charakteristisch ist für die Struktur des einzelnen Moleküls des untersuchten Dampfes. Ordnet man den Elektronen nach de Broglie eine Wellenlänge zu, so ist die von Debye theoretisch begründete und für Röntgenstrahlen experimentell durchgeführte interferometrische Abstandsmessung am einzelnen Molekül sinngemäß auf die Elektronenbeugung übertragbar. Für die Berechnung des Äthylens wurde das ebene Modell zugrundegelegt mit einem Winkel von $110^0$ zwischen den C—H-Bindungen. Eine weitere Bestimmung der doppelten C=C-Bindung wird durch die

[1]) K. Hedfeld u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 151, 1930.
[2]) R. Wierl, Ann. d. Phys. (5) **13**, 453, 1932.

Untersuchung des Allens erreicht. Die gefundenen Atomabstände stimmen für beide Moleküle überein und ergeben für den Kohlenstoffatomabstand der doppelten Bindung $1{,}32 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-8}$ cm in recht guter Übereinstimmung mit dem aus der Analyse errechneten Wert ($1{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm).

Badger und Binder versuchten aus dem Aussehen der Photometerkurve ihres Spektrums Rückschlüsse zu ziehen auf die Größe der Trägheitsmomente, indem sie es mit den Diagrammen der Rotationsschwingungsbanden verglichen, die Nielsen[1]) für den ebenen unsymmetrischen Kreisel für verschiedene Verhältnisse der Trägheitsmomente angegeben hat. Sie finden gute Übereinstimmung mit der von Nielsen als Typ „C" bezeichneten Bandenstruktur. Diese ist auf Schwingungen des elektrischen Momentes längs der Achse größten Trägheitsmomentes zurückzuführen, in welcher also die Veränderung des elektrischen Momentes senkrecht zur Ebene des Moleküls stattfindet. Die von Badger und Binder nur roh geschätzten Trägheitsmomente stimmen schon ziemlich gut mit den aus der Analyse errechneten überein. Die Übereinstimmung der Struktur mit der der Banden des Typus „C" von Nielsen gibt andererseits eine Möglichkeit, Aussagen über die Schwingungsstruktur der analysierten Bande zu machen. Es ist vermutet worden, daß sie eine Oberschwingung ($4\,\nu$) der Äthylenbande bei $3{,}24\,\mu$ sei, und daß tatsächlich hinsichtlich der Struktur eine gewisse Ähnlichkeit besteht, findet man unschwer durch Untereinanderzeichnen entsprechender Linien der Zweige mit ihren geschätzten Intensitäten. Die aus der Zeichnung geschlossene Übereinstimmung ist jedoch recht wenig überzeugend. Es wäre auch möglich, daß, wenn die Bande $\lambda$ 8715 die vierte Oberschwingung der Bande bei $3{,}24\,\mu$ wäre, die dritte und fünfte Oberschwingung existieren würden, wenn sie nicht ultrarot inaktiv sind[2]). Nach beiden Banden wurde gesucht, ohne sie jedoch zu finden. Dabei könnte zwar geltend gemacht werden, daß die dritte Oberschwingung in einem photographisch nur mit erheblichen Schwierigkeiten zugänglichen Gebiet liegt und die fünfte Oberschwingung zu wenig intensiv ist. Trotz 60stündiger Belichtungszeit bei 6 bzw. 12 m Schichtdicke war nicht das geringste auf den Platten zu entdecken. Schließlich spricht die Übereinstimmung der Struktur mit dem Typus „C" der Nielsenschen Diagramme der Rotationsschwingungsbanden für eine Kombinationsschwingung einer Deformationsschwingung mit einer Harmonischen einer Valenzschwingung, während die 3,24-Bande als eine reine Valenzschwingung gedeutet worden ist.

[1]) H. H. Nielsen, Phys. Rev. (2) **38**, 1432, 1932.

[2]) Von den von Dennison angegebenen Auswahlregeln gibt es bereits einige Ausnahmen.

# Über den Nachweis einer Grenzschicht in Kupferoxydul-Sperrschichtzellen.

Von **Franz Rother** und **Hans Bomke** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Februar 1933.)

Es wird gezeigt, daß bei der thermischen Bildung von Kupferoxydul aus Kupfer ein Diffusionsvorgang stattfindet, der ebenfalls zu einer „Reaktion im festen Zustande", wie die von G. Tammann beschriebene, führt. Die Auffindung und Diskussion verschiedener Zonen von verschiedener Leitfähigkeit führt zu der Feststellung, daß die hypothetische Sperrschicht durch eine Schicht reinsten Oxyduls ohne jede elektrische Leitfähigkeit dargestellt wird. Auch für den Vorderwandeffekt wird eine analoge Deutung gegeben.

Es ist bekannt, daß an der Berührungsfläche von zwei verschiedenen Metallstücken bei genügend hoher Temperatur eine wechselseitige Diffusion der beiden Metalle ineinander stattfindet. Vor allem die Untersuchungen G. Tammanns[1]) haben ergeben, daß derartige Diffusionsvorgänge bereits im festen Zustande statthaben können. Die Tiefe dieser Zone wechselseitiger Diffusion sich berührender Körper ineinander ist normalerweise sehr gering und hängt von Temperatur und Einwirkungsdauer ab.

Bei der üblichen Herstellung der Kupferoxydul-Sperrschichtzellen verfährt man derart, daß Kupferplatten einige Zeit auf etwa 1000 bis 1050° C erhitzt werden, wobei sich die Platten unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs mit einer Oxydul- und Oxydschicht bedecken. Da die Platten hierbei auf Temperaturen bis dicht an den Schmelzpunkt des Kupfers und auch des Kupferoxyduls erhitzt werden, so liegt es nahe, anzunehmen, daß auch an der Grenzschicht Kupfer-Kupferoxydul eine Reaktion im festen Zustande stattfindet. Offenbar waren aber bisher die Herstellungszeiten solcher Kupferoxydulplatten zu kurz, so daß sich diese Diffusionsschichten der Beobachtung bisher entzogen haben.

Diesbezügliche Versuche wurden nun dahingehend angestellt, daß runde Kupferplatten von 2,5 mm Dicke und 50 mm Durchmesser im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 1065° C (mit optischem Pyrometer gemessen) lange Zeit in der üblichen Weise behandelt wurden. Nach einer Behandlungsdauer von 9 Stunden wurden die Platten aus dem Ofen genommen und ungleichmäßig und plötzlich stark abgekühlt, so daß infolge der auftretenden Spannungen die entstandenen Oxydulschichten vom

[1]) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. Leipzig, Leopold Voss. 3. Auflage. Die Reaktion im festen Zustande. S. 217—244. ZS. f. anorg. Chem. **157**, 321, 1926. Die Temperatur des Beginns der inneren Diffusion in Kristallen.

Mutterkupfer absprangen. Führt man dieses Verfahren für nur kurze Zeit, ungefähr 1 bis 2 Stunden, auf auf hoher Temperatur gewesene Platten durch, so zeigt sich die Oberfläche der übriggebliebenen Kupferunterlage in reiner Metallform. Bei der beschriebenen, lange andauernden Behandlung der Kupferplatten bei hoher Temperatur zeigte sich dagegen das Mutterkupfer mit einem ungefähr 0,01 bis 0,05 mm dicken, sehr fest haftenden, hellroten Überzug bedeckt.

Eine metallmikroskopische Untersuchung dieser dünnen Schicht ergab, daß sie aus einem Gemenge von metallischem Kupfer und Kupferoxydul besteht, das auf Grund einer visuellen Schätzung etwa 60% Kupferoxydul im vorliegenden Falle enthielt. Behandelt man diese Schicht während einiger Minuten mit einer 20%igen Ammoniumpersulfatlösung von Zimmertemperatur, so tritt infolge der verschieden starken Anätzung beider Komponenten das Gefüge dieser Schicht noch deutlicher hervor.

Versieht man diese neue hellrote Schicht zwecks photoelektrischer Untersuchung mit der üblichen durchsichtigen Metallelektrode, so zeigt sich, daß diese Schicht gegenüber ihrer Kupferunterlage weder einen Photoeffekt noch eine unipolare Leitung aufweist. Die hellrote dünne Schicht zeigt vielmehr *metallische* Leitfähigkeit. Daß es sich hierbei nicht um direkte, einzelne Kurzschlüsse handelt, die durch etwaige kleine vom Mutterkupfer aus durch die Schicht hindurchgehende Kupferbrücken gebildet werden, wurde durch punktförmige Abtastung der ganzen Oberfläche mittels einer feinen Drahtspitze als Elektrode unter gleichzeitiger Beobachtung der diesbezüglichen Kontaktpunkte unter einem Binokularmikroskop nachgewiesen.

Nach der oben angegebenen Herstellungsweise konnten solche Schichten beliebig reproduziert werden, wobei die angegebene Zeitdauer der Behandlung als diejenige Mindestzeit zu betrachten ist, bei der die Erscheinungen in gut beobachtbarer Weise erhalten werden.

Durch die vorliegende Beobachtung ist das Eindringen von Metall in das Innere des Kupferoxydulkristallgefüges als gesichert zu betrachten. Im einzelnen hat man sich den Vorgang folgendermaßen vorzustellen: Die Menge der in das Gefüge des Oxyduls eingedrungenen Kupferatome nimmt mit der Eindringtiefe ab, etwa so, wie es die Kurve der schematischen Darstellung in Fig. 1 veranschaulicht. Wie man aus der Figur erkennt, sind in dem Gebiet der Durchdringung des Kupferoxyduls von überschüssigen Metallatomen mehrere Zonen zu unterscheiden. Die unmittelbar an das Mutterkupfer angrenzende Schicht 1 hat einen so hohen Gehalt von hineindiffundiertem, freiem Kupfer, daß sie metallische Leitfähigkeit aufweist. Dies ist die im vorstehenden beschriebene neue hellrote Schicht.

Anschließend folgt ein Gebiet 2 von wesentlich geringerer Metallkonzentration, das keine metallische Leitfähigkeit mehr besitzt. In der letzten Zone 3 ist schließlich nur mehr eine sehr geringe Menge hineindiffundierten freien Kupfers vorhanden. Diese Zone 3 scheint, wie im folgenden dargelegt wird, für das Zustandekommen der Sperrschichtwirkung zwischen Kupfer und Kupferoxydul von Bedeutung zu sein.

Nach den heute geltenden Vorstellungen über die Wirkungsweise der Kupferoxydulsperrschicht-Photozellen nimmt man an, daß in dem Kupferoxydul durch inneren lichtelektrischen Effekt Elektronen ausgelöst werden, die durch eine an der Grenzfläche Kupfer-Kupferoxydul befindliche Schottkysche Sperrschicht in das Kupfer übertreten[1]). Nach den quantenmechanischen Vorstellungen von A. H. Wilson, R. H. Fowler, W. Schottky, L. Nordheim, I. Frenkel und A. Joffé, W. Ch. van Geel u. a.[2]) ist für das Zustandekommen der unipolaren leitenden Sperrschicht am Kupferoxydul das Vorhandensein einer $10^{-4}$ bis $10^{-7}$ mm dicken, isolierenden Schicht zwischen Metall und Halbleiter notwendig.

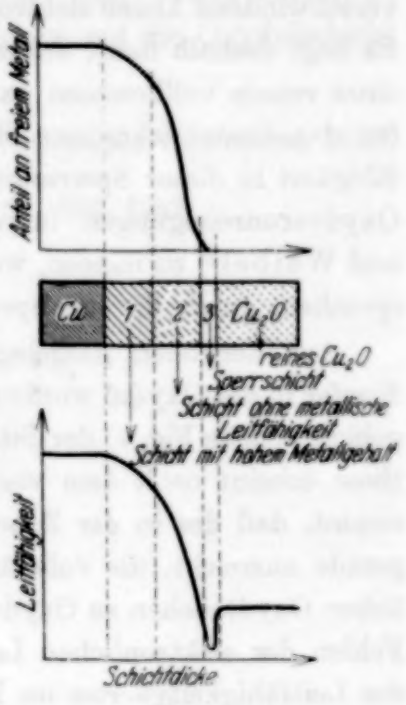


Fig. 1.

Nun ist das Kupferoxydul ein Halbleiter mit elektronischer Leitfähigkeit. Es ist infolgedessen zunächst unverständlich, warum an der Berührungsfläche Kupfer-Kupferoxydul im Oxydul eine Zone von solcher Dicke vorhanden sein soll, wie sie für das Entstehen einer Sperrschicht notwendig ist und der die normale Leitfähigkeit des Oxyduls fehlt. Nach B. Gudden[3]) ist die elektronische Leitfähigkeit des Oxyduls durch Smekalsche Störstellen im Kupferoxydulgitter bedingt, an denen durch thermische Anregung schon bei normaler Temperatur Elektronen emittiert werden. Diese Lockerstellen sind durch geringe Mengen von Kupferoxyd bedingt,

[1]) W. Schottky, Phys. ZS. **31**, 913, 1930.

[2]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923; R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 173, 1928; A. H. Wilson, ebenda **134**, 277, 1931; L. Nordheim, ZS. f. Phys. **75**, 434, 1932; I. Frenkel u. A. Joffé, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 60, 1932; W. Ch. van Geel, ZS. f. Phys. **69**, 765, 1931.

[3]) B. Gudden, Phys. ZS. **32**, 75, 825, 1931.

die als Störstellen in das Gitter des Oxyduls eingesprengt sind. Das Vorhandensein solcher geringer Beimengungen von Kupferoxyd ist auch theoretisch zu erwarten, da bei Temperaturen unterhalb 800° C das Oxydul thermodynamisch instabil ist. Nach Untersuchungen von W. Vogt[1]) enthält technisches Oxydul höchsten Reinheitsgrades immer noch 3% Kupferoxyd.

Demnach muß man annehmen, daß bei reinem Oxydul, dem diese störenden Oxydverunreinigungen fehlen, keine bzw. höchstens noch eine verschwindend kleine elektrolytische Leitfähigkeit beobachtet werden kann. Es liegt deshalb nahe, anzunehmen, daß die Sperrschicht durch eine Zone eines reinen vollkommen oxydfreien Oxyduls dargestellt wird, womit das für das Zustandekommen ihrer Wirkung notwendige Fehlen jeder Leitfähigkeit in dieser Sperrschicht zwanglos erklärt wäre. Dieses Fehlen von Oxydverunreinigungen in der Sperrschicht scheinen auch Schottky und Waibel[2]) zu meinen, wenn sie von einer „selektiven Sauerstoffarmut" sprechen, durch die die Sperrschicht ausgezeichnet sei.

Aus der oben dargelegten Beobachtung über das Eindringen von Kupfer in das Oxydul wurde nun gefolgert, daß in der Zone 3 des Diffusionsgebietes (siehe Fig. 1) der Sitz der Sperrschicht zu suchen sei. Diese Hypothese scheint nach dem vorstehenden jetzt einleuchtend, wenn man annimmt, daß der in der Zone 3 noch vorhandene geringe Metallüberschuß gerade ausreicht, die vollständige Reduktion der an dieser Stelle befindlichen Oxydteilchen zu Oxydul zu bewirken, so daß diese Schicht durch das Fehlen der elektronischen Leitfähigkeit ausgezeichnet ist. Der Übergang des Leitfähigkeitswertes im Kupfer zu dem im Oxydul verläuft demnach, wie in der Kurve der Fig. 2 angedeutet, derart, daß in dieser Zone 3 die Leitfähigkeit ein Minimum aufweist, wie ein solches nach Teichmann[3]) und Fowler[4]) für das Zustandekommen der Sperrschichtwirkung erforderlich ist.

Durch die Auffindung der hellroten Schicht glauben wir eine Vorstellung und Deutung für das Zustandekommen der Sperrschicht in aus Kupfer herausgewachsenen Kupferoxydulschichten gegeben zu haben. Diese Erklärung des Hinterwandeffektes dürfte aber in etwas modifizierter Weise auch eine Deutung des Vorderwandeffektes gestatten. Zur Erzielung eines Vorderwandeffektes pflegt man allgemein mittels Kathodenzerstäubung eine dünne, lichtdurchlässige Metallelektrode auf das Oxydul aufzubringen.

---

[1]) W. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **7**, 183, 1930.
[2]) F. Waibel u. W. Schottky, Naturwissensch. **20**, 297, 1932.
[3]) H. Teichmann, ZS. f. Phys. **78**, 21, 1932.
[4]) R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 123, 1930.

Offensichtlich werden bei der Zerstäubung durch die elektrische Gasentladung ionisierte Gase in nicht unbeträchtlicher Menge in die Oberfläche des Oxyduls hineingeschossen. Es ist wegen der hierbei verfügbaren Energie der Gasionen sehr wahrscheinlich, daß in ganz ähnlicher Weise wie in der Kupferdiffusionszone auch beim Vorderwandeffekt eine dünne Zone vollkommen reinen reduzierten Oxyduls gebildet wird, die natürlich dann auch die Eigenschaften einer Sperrschicht aufweisen muß. Diese hier ausgesprochene Annahme scheint durch neue Versuche von Schottky und Waibel[1]) bestätigt zu werden, die fanden, daß kein Vorderwandeffekt auftritt, wenn die Gegenelektrode im Hochvakuum auf die Oxydulschicht aufgedampft wird.

*Berlin*, Institut für Strahlenforschung der Universität, im Februar 1933.

[1]) F. Waibel u. W. Schottky, Phys. ZS. **33**, 583, 1932.

# Gesetzmäßigkeiten bei den Hydriden.

Von **A. Krebs** in Heidelberg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1933.)

**Im Anschluß an frühere Untersuchungen[1]) wird ein Gesetz für die Kernabstand-Ordnungszahl-Kurve der Hydride LiH—FH aufgestellt. Nach der Analyse scheint sich die Kernabstand-Ordnungszahl-Kurve aus zwei verschiedenen Kurven zusammenzusetzen. Auf weitere Gesetzmäßigkeiten und die Möglichkeit der Vorausberechnung einiger Konstanten von RbH und CsH wird hingewiesen.**

Das sonderbare Verhalten, das die Alkalihydride auch in bandenspektroskopischer Hinsicht zeigen, ist mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen[2]). In den Kernabstand-Ordnungszahl-Kurven[3]) scheint sich jedoch eine Sonderstellung der Alkalihydride nicht auszuprägen, was um so auffälliger ist, als der Bindungscharakter der Alkalihydride sich von der Bindungsart der übrigen Hydride wesentlich unterscheidet. Bei den gewöhnlichen Hydriden erfolgt die Bindung nach Mecke so, daß das Wasserstoffelektron als gleichberechtigtes Mitglied in die Elektronenfamilie des Bindungspartners aufgenommen wird, während bei den Alkalihydriden der Wasserstoff die Tendenz zu haben scheint, durch Aufnahme eines Alkalielektrons seine Schale zur Edelgasschale aufzufüllen. In der folgenden Untersuchung soll etwas näher auf diese Verhältnisse eingegangen und zugleich auf einige weitere Gesetzmäßigkeiten zwischen den Molekülkonstanten der Hydride hingewiesen werden.

I. Während früher — infolge der nicht genau genug bekannten Werte — dem Verlauf der Kernabstand-Ordnungszahl-Kurve in der einzelnen Periode keine besondere Bedeutung zuzukommen schien[4]), läßt die Zusammenstellung in der Arbeit Nakamuras[5]) einen ganz bestimmten, gesetzmäßigen Zusammenhang vermuten. Fig. 1 stellt für die Hydride der zweiten Periode diese Beziehung zwischen Ordnungszahl und Kernabstand nochmals dar. Es liegt nahe, in erster Näherung eine $e$-Funktion für den Verlauf anzunehmen, um so mehr, da — wie Fig. 2 zeigt — die logarithmische Auftragung nahezu eine Gerade ergibt.

---

[1]) A. Krebs, ZS. f. Phys. **80**, 134, 1933.
[2]) W. Weizel, ZS. f. Phys. **60**, 599, 1930; G. M. Almy u. C. D. Hause, Phys. Rev. (2) **42**, 242, 1932.
[3]) R. Mecke, I. ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927; II. Phys. ZS. **28**, 483, 1927.
[4]) R. Mecke, l. c. I. S. 394, Fußnote.
[5]) G. Nakamura, ZS. f. Phys. **59**, 239, 1930.

In der Tat führt der Ansatz

$$r = \frac{7400}{2{,}54^{9-Z}} \cdot e^{-Z}$$

— wo 9 die Ordnungszahl von Fluor und $Z$ die Ordnungszahl des betreffenden gerade in Frage stehenden Elementes angibt — zu dem in Fig. 3 dargestellten Verlauf und den numerischen Werten der Tabelle (die Formel liefert durch Multiplikation mit $10^{-8}$ cm $r$ in Å; in der Tabelle ist aus praktischen Gründen eine andere Einheit gewählt).

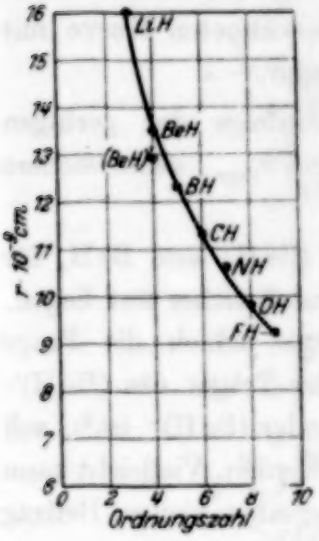



Fig. 1.

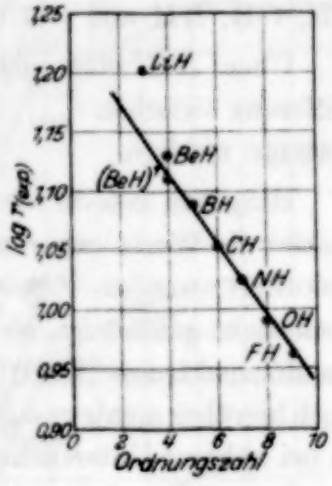



Fig. 2.

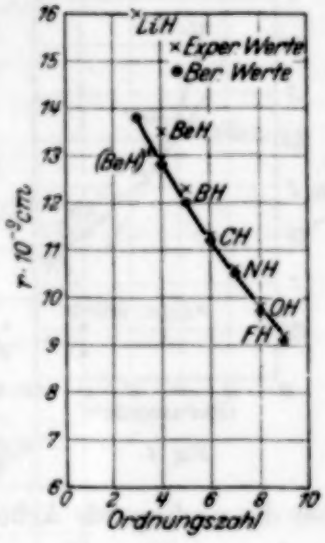



Fig. 3.

Fig. 2 sowohl als auch Fig. 3 lassen aber sofort folgendes erkennen: die Verbindungen FH, OH, NH. CH *und* (BeH)′ genügen weitgehend dem obigen Ansatz; LiH, BeH und vielleicht auch BH passen sich jedoch diesem Gesetze nicht an.

| | $Z$ | $r$(exp.) $\cdot 10^{-9}$ cm [1] | $r$(ber.) $10^{-9}$ cm | log $r$(exp.) | log $r$(ber.) | $I \cdot 10^{40}$ g cm² |
|---|---|---|---|---|---|---|
| LiH . . . | 3 | 16,0 | 13,8 | 1,204 | 1,137 | 3,70 |
| BeH . . . | 4 | 13,5 | 12,8 | 1,130 | 1,108 | 2,72 |
| (BeH)′ . . | 4 | 12,9 | 12,8 | 1,110 | 1,108 | 2,60 |
| BH . . . . | 5 | 12,3 | 12,0 | 1,089 | 1,078 | 2,22 |
| CH . . . . | 6 | 11,3 | 11,2 | 1,053 | 1,049 | 1,95 |
| NH . . . . | 7 | 10,6 | 10,5 | 1,025 | 1,020 | 1,71 |
| OH . . . . | 8 | 9,8 | 9,7 | 0,991 | 0,990 | 1,50 |
| FH . . . . | 9 | 9,2 | 9,1 | 0,963 | 0,960 | 1,34 |

[1]) R. Mecke, Physik.-chem. Taschenbuch 1932, Bd. 1, S. 72; W. Weizel, Bandenspektren, S. 325.

Die letztgenannten Verbindungen müssen sich demnach prinzipiell von den Verbindungen der ersten Gruppe unterscheiden.

Bei LiH, wo zwei *s*-Elektronen zur Bindung kommen, ändern sich die Ionenradien entsprechend $Li^+H^-$ beträchtlich. Der Zusammenziehung des Li-Ions steht eine beachtliche Vergrößerung des H-Ions gegenüber[1]), so daß der große Kernabstand im Vergleich zum CH z. B., wo der von seinem Elektron befreite, punktförmige Wasserstoffkern den Bindungspartner bildet, verständlich wird. Man kann so interpretieren: Würde die Bindung bei LiH auch so erfolgen, daß das *s*-Elektron des Wasserstoffs in den Lithiumverband einginge, dann müßte LiH auf der theoretisch berechneten Kurve mit FH, OH, NH und CH liegen.

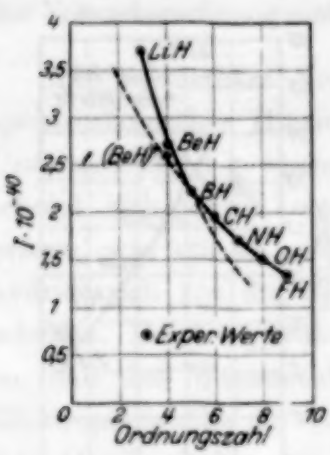


Fig. 4.

Über BH läßt sich infolge der geringen Differenz zwischen $r_{(exp.)}$ und $r_{(ber.)}$ keine sichere Aussage machen.

Hingegen könnte über (BeH)′ und BeH, für welche die Werte experimentell sicher fest liegen, diskutiert werden. Solange jedoch die Frage noch nicht geklärt ist, ob der Träger des (BeH)′-Bandenspektrums $(BeH)^+$ oder $(BeH)^-$ ist[2]), soll auch hierüber nichts gesagt werden. Vielleicht kann aber die vorliegende Arbeit bei näherer Untersuchung einen kleinen Beitrag zur Lösung dieser Frage in dem einen oder anderen Sinne liefern.

An Stelle der Kernabstände kann man natürlich auch das Trägheitsmoment $I = \mu \cdot r^2$ als Funktion von $Z$ auftragen.

Fig. 4 zeigt den Zusammenhang; (BeH)′ macht eine Fortsetzung der Kurve in dem gestrichelten Sinne wahrscheinlich, so daß — wenn man sich die Kurve LiH, BeH in dem angedeuteten Sinne fortgesetzt denken will — die ausgezogene Kurve als die Zusammensetzung zweier verschiedener Kurven aufgefaßt werden kann: die eine für *die* Verbindungen, bei denen der Wasserstoff als $H^+$ ($F^-H^+$-Typ), die andere für *die* Verbindungen, bei denen er als $H^-$ ($Li^+H^-$-Typ) im Molekülverband auftritt.

II. Bei der Suche nach weiteren Anhaltspunkten für die vorgetragene Auffassung ergaben sich noch weitere Gesetzmäßigkeiten zwischen den einzelnen Molekülgrößen und $Z$, die in Fig. 5a, b zusammengestellt sind.

[1]) H. Bethe, ZS. f. Phys. **57**, 820, 1929; E. A. Hylleraas, ebenda **63**, 784, 1930.

[2]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **72**, 155, 1931.

Fig. 5a zeigt die Abhängigkeit des Kernabstandes für die einzelnen Perioden (gestrichelte Kurve) und für die einzelnen Gruppen (ausgezogene Kurve) des periodischen Systems, Fig. 5b den Gang des Trägheitsmomentes mit der Ordnungszahl. Die Kurven zeigen große Ähnlichkeit mit den Ionenradienkurven von G. H. Grimm[1]), und es fragt sich, ob und inwieweit eine bestimmte Beziehung zwischen Ionenradius und Kernabstand besteht.

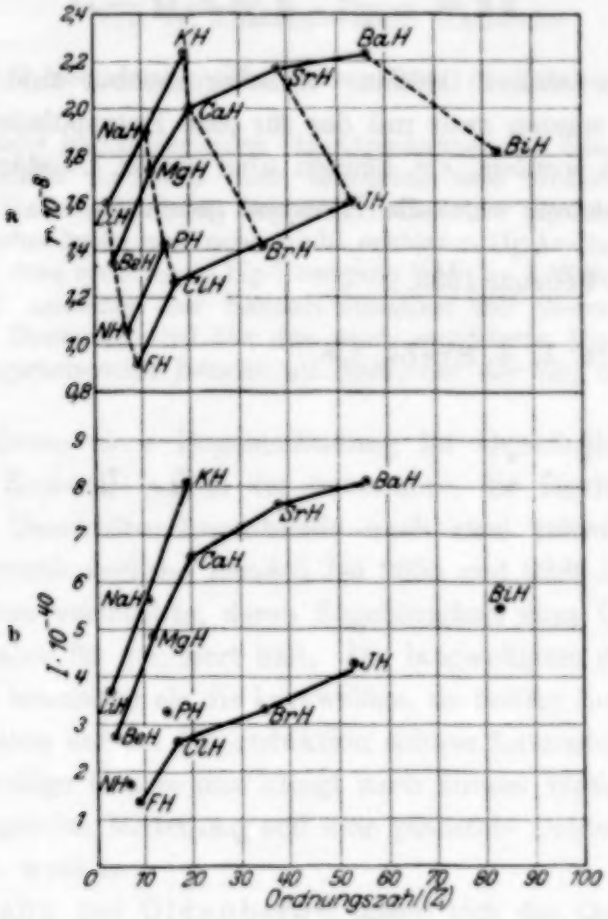



Fig. 5.

Genauere Beziehungen lassen sich — da die Kurven noch zu lückenhaft sind — nicht angeben; in einem Falle höchstens könnte man versuchen, eine Voraussage zu machen und da auch nur deshalb, weil die Voraussage auf anderem Wege rechnerisch kontrolliert werden kann. In Fig. 5a müssen die Kurven LiH, NaH, KH und die für die Perioden JH — SrH und BiH — BaH zu zwei Grenzwerten für die Kernabstände von RbH und CsH führen. Andererseits sind diese Kernabstände zu berechnen mit Hilfe der Bindungskonstanten $k$ und der Beziehung zwischen dem Abstoßungs-

[1]) G. H. Grimm, Geiger-Scheels Handb. d. Phys., Bd. XXII, S. 508ff.

exponenten und anderen Molekülgrößen. $k$ ist für die Elemente einer Gruppe nahezu konstant — für die Alkalihydride rund $1{,}4 \cdot 10^{-11}$ erg pro Molekül (LiH 1,28, NaH 1,38, KH 1,39) —, so daß mit der Beziehung[1])

$$2\pi\omega = \sqrt{\frac{2k}{\mu \cdot r^2}} = \sqrt{\frac{e^2 \cdot x}{r \cdot J}}$$

$$2k = \frac{e^2 \cdot x}{r}; \quad x = Z_i\,(q-1)$$

$r$ und damit einige andere Größen vorausberechenbar sind. Diese errechneten Größen müssen zwar mit der für jede Extrapolation gebotenen Vorsicht gebraucht werden; sie können aber unter Umständen bei der Analyse neuer Spektren wertvolle Hinweise geben.

*Heidelberg*, 21. Februar 1933.

---

[1]) R. Mecke, l. c. I; A. Krebs, l. c.

(Mitteilung aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

# Über die Deutung der HgAr-Banden bei 2365 und 2285 Å und des $Hg_2$-Bands bei 1690 Å.

Von **W. Finkelnburg** in Karlsruhe.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Februar 1933.)

**Da aus zwei nicht kombinierenden Hg-Atomtermen bei Zusammenführung mit je einem normalen Ar-Atom auch kombinierende Molekülterme entstehen, können HgAr-Banden auch als Begleiter verbotener Hg-Linien auftreten. Die von Kessel gefundenen und noch nicht erklärten HgAr-Banden bei 2365 und 2285 Å werden dem verbotenen Hg-Übergang $2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S$ zugeschrieben. Lage, Intensität und Aussehen der Banden stimmen mit dieser Deutung überein. Eine ähnliche Deutung wird für das noch unerklärte $Hg_2$-Band bei 1690 Å und die entsprechenden Bänder im Spektrum des $Zn_2$ und $Cd_2$ gegeben.**

Im Spektrum einer Bogenentladung im Quecksilber-Argon-Gemisch hat kürzlich Kessel[1]) neben der bekannten, die Hg-Resonanzlinie 2537 begleitenden Quecksilber-Argonbande noch zwei schwächere, bis dahin unbekannte kontinuierliche Banden bei 2365 und 2285 Å gefunden, die er nicht zu deuten vermochte, deren Zugehörigkeit zum Quecksilber-Argonspektrum er aber für gesichert hält. Die langwelligere der beiden Banden ist wesentlich intensiver als die kurzwellige, sie besitzt (bei der kurzwelligen sind Einzelheiten auf der Reproduktion schwer festzustellen) eine ziemlich scharfe langwellige Grenze und klingt nach kurzen Wellen zu langsam ab. In der vorliegenden Mitteilung soll eine plausible Deutung dieser Banden vorgeschlagen werden.

Nach Kuhn und Oldenberg[2]) lassen sich die Quecksilber-Edelgasbanden als Übergänge zwischen schwach gebundenen Zuständen von Polarisationsmolekülen durch Potentialkurven nach Fig. 1 erklären. Die HgAr-Banden 2365 und 2285 Å können nun ihrer spektralen Lage nach nur mit der verbotenen Hg-Linie 2270 $2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S$ in Zusammenhang gebracht werden. Wir deuten sie als Übergänge von zwei angeregten HgAr-Termen, die aus der Zusammenführung eines normalen Argon- und eines $2\,^3P_2$-Hg-Atoms entstehen, zu dem aus zwei normalen Atomen entstehenden HgAr-Grundterm (s. Fig. 1).

---

[1]) H. Kessel, ZS. f. Phys. **70**, 623, 1931.
[2]) H. Kuhn u. O. Oldenberg, Phys. Rev. (2) **41**, 72, 1932.

Aus der Zusammenführung eines $1\,^1S$-Argonatoms und eines $2\,^3P_2$-Quecksilberatoms entstehen drei Molekülterme. Da für ein so schweres und so locker nur durch Polarisationskräfte gebundenes Molekül wie HgAr der Einfluß der Kernverbindungsachse klein ist gegenüber der Wechselwirkung von Bahnimpuls und Spin, haben wir die Kopplungsverhältnisse des Mullikenschen Falles *c* anzunehmen, d. h. die Molekülterme sind nicht durch die Quantenzahlen $\Lambda$, sondern durch die Quantenzahlen $\Omega$ charakterisiert. Die aus der Zusammenführung entstehenden drei angeregten Molekülterme haben die Quantenzahlen $\Omega = 0$, 1 und 2. Mit dem HgAr-Grundterm, der $\Omega = 0$ besitzt, können die angeregten Terme 0 und 1 kombinieren, nur sie sind deshalb in Fig. 1 gezeichnet. Während also der Atomübergang $2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S$ verboten ist, gibt es zwei aus $\mathrm{Hg}\,2\,^3P_2 + \mathrm{Ar}\,1\,^1S$ entstehende Molekülterme, die mit dem Grundzustand kombinieren können. *Folglich wird die Übergangswahrscheinlichkeit bei großen Kernabständen verschwindend klein sein, in der Gegend des Gleichgewichts-Kernabstands aber plötzlich stark anwachsen.*

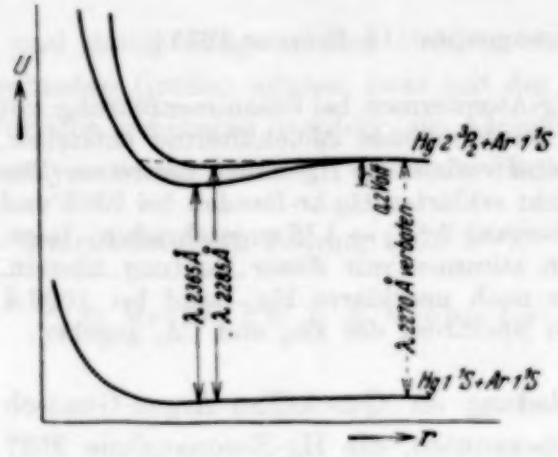


Fig. 1.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen sind an Hand des Potentialkurvenschemas Fig. 1 die Banden 2365 und 2285 leicht zu verstehen. Sie entstehen durch die Übergänge von den Minima der beiden angeregten Terme zum Grundzustand. In Übereinstimmung mit der Beobachtung muß nach unserer Theorie der Übergang 2285 eine wesentlich geringere Übergangswahrscheinlichkeit besitzen als der Übergang 2365, weil der Molekülterm mit dem sehr flachen Minimum viel „Atomterm-ähnlicher" ist als der Molekülterm mit dem ausgeprägten Minimum[1]). Auffallend ist bei dieser Deutung die gegenüber den übrigen Hg-Edelgasbanden sehr große langwellige Ausdehnung des Bandes (Abstand des Bandes 2365 von der Linie 2270), d. h. die große Dissoziationsenergie des einen angeregten Terms von etwa

[1]) Daß Kessel auch die verbotene Atomlinie selbst in geringer Intensität beobachtet, ist kein Argument gegen diese Deutung, da die Konzentration der Hg $2\,^3P_2$-Atome natürlich um ein Vielfaches größer ist als die der angeregten HgAr-Moleküle.

0,2 Volt. Diese für ein Polarisationsmolekül ziemlich feste Bindung scheint aber eine dem $2\,^3P_2$-Zustand des Hg-Atoms eigentümliche Wirkung zu sein, denn auch im $Hg_2$-Spektrum besitzt der eine, aus einem normalen und einem $2\,^3P_2$-Hg-Atom entstehende Molekülterm eine Dissoziationsenergie von 0,2 Volt. Durch Übergang von diesem $Hg_2$-Term zum Grundzustand entsteht das $Hg_2$-Band zwischen 2340 und 2310 Å, das also das Analogon zu dem HgAr-Band 2365 ist. Die sich hier zeigende enge Verwandtschaft zwischen HgAr und $Hg_2$ ist verständlich, da bei beiden stets das eine Hg-Atom angeregt wird und das normale Hg-Atom ebenso wie das normale Ar-Atom einen $1\,^1S$-Grundzustand besitzt. Daß das schwache, dem HgAr-Band 2285 entsprechende $Hg_2$-Band bisher nicht gefunden worden ist, mag daran liegen, daß das fragliche Spektralgebiet bei $Hg_2$ durch ein zum Übergang $2\,^1P \rightarrow 1\,^1S$ gehörendes Spektrum überlagert ist. Außer den beiden Maxima des HgAr-Spektrums bei 2365 und 2285 Å sollte man in Analogie zu den übrigen Metall-Edelgasbanden noch zwei Maxima auf der kurzwelligen Seite der verbotenen Linie 2270 erwarten, die der Emission von den höchsten, im Stoß von Hg′ und Ar erreichten Potentialkurvenpunkten entsprechen. Leider hat Kessel das auf der kurzwelligen Seite von 2270 liegende Spektralgebiet nicht mehr untersucht und die Maxima daher nicht gefunden.

Die hier vorgeschlagene Deutung erklärt also zwanglos Lage und Intensität sowie das von den übrigen Hg-Edelgasbanden abweichende Aussehen der beiden HgAr-Bänder bei 2365 und 2285 Å.

In ähnlicher Weise muß man wohl auch — worauf W. Weizel bei der Diskussion dieser Fragen hinwies — das noch unerklärte kontinuierliche Band deuten, das bei 1690 Å im $Hg_2$-Spektrum und entsprechend bei 2002 im $Zn_2$-, bei 2112 im $Cd_2$-Spektrum ohne ersichtlichen Zusammenhang mit einer Atomlinie auftritt[1]). Als oberer Zustand dieses kontinuierlichen Bandes, das auch in Emission auftritt und dessen obere Potentialkurve daher ein Minimum besitzen muß, kommt der spektralen Lage nach nur ein Molekülterm in Frage, der in ein normales und ein $2\,^3S$- oder $2\,^1S$-Hg-Atom dissoziert. Der Tripletterm liegt 0,4, der Singuletterm 0,6 Volt über der durch die Wellenlänge des Bandes gegebenen Energie des Minimums der oberen Potentialkurve. Von beiden Atomtermen ist der Übergang zum Grundterm verboten, nur aus dem $2\,^1S$-Term entsteht aber bei Zusammen-

[1]) Für nähere Einzelheiten über dieses Spektrum und seine Eingliederung in das gesamte Potentialkurvenschema des $Hg_2$ sei auf die im Druck befindliche zusammenfassende Darstellung des Verfassers, „Kontinuierliche Gasspektren II" in der Phys. ZS. **34**, 1933 verwiesen.

führung mit einem $1\,^1S$-Hg-Atom ein mit dem Grundterm kombinierender Molekülzustand. Da das Band zudem im Gegensatz zu den Interkombinationsspektren (Übergänge Triplett—Singulett) in den Spektren des $Hg_2$, $Zn_2$ und $Cd_2$ trotz der verschiedenen Multiplettaufspaltung relativ gleich intensiv erscheint, muß es dem $2\,^1S$-Term zugeschrieben werden. Wie oben bei den HgAr-Banden beschrieben, muß die Übergangswahrscheinlichkeit bei großen Kernabständen wegen des verbotenen $S \to S$-Übergangs verschwindend klein sein und wird nur im Minimum der Potentialkurve, das also 0,6 Volt unter der Dissoziationsgrenze liegt, einen beträchtlichen Wert erreichen. Als Übergang von diesem Minimum des Molekülzustands $2\,^1S + 1\,^1S$ zum Grundzustand $1\,^1S + 1\,^1S$ muß also das kontinuierliche $Hg_2$-Band bei 1690 Å und entsprechend die Bänder des $Zn_2$ bei 2002 und des $Cd_2$ bei 2112 Å gedeutet werden.

Herrn Prof. Weizel bin ich für fördernde Diskussion dieser Fragen dankbar.

*Karlsruhe*, Anfang Februar 1933.

# Über den Ramaneffekt des Glycerins; zugleich Erwiderung auf die Arbeit von Carrelli und Went „Über den Ramaneffekt in Flüssigkeiten“[1]).

Von **R. Bär** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Februar 1933.)

§ 1. Das Resultat einer neuen Ausmessung des Ramanspektrums des Glycerins wird mitgeteilt: das Spektrum besteht aus 15 Frequenzen, während bisher nur 7 bekannt waren. § 2. Die Versuche von Carrelli und Went sind kein Beweis dafür, daß das in Glycerin vorhandene Kontinuum teilweise Ramaneffekt ist. Alte und neue Versuche des Verfassers zeigen im Gegenteil, daß das gesamte Kontinuum nur Fluoreszenzstrahlung sein kann.

*§ 1.* Schon bei früheren Versuchen[2]) mit Glycerin (Präparat von Kahlbaum), bei denen nur das dem Ramanspektrum überlagerte Kontinuum eingehender untersucht wurde, hatte ich bemerkt, daß das Ramanspektrum dieser Substanz nicht mit dem in den Tabellen[3]) angegebenen übereinstimmt (Doppellinie bei 1080 $cm^{-1}$). Weitere Versuche[4]), die mit derselben Versuchsanordnung, aber mit besonders reinem Glycerin (Glycerin. puriss. $d = 1{,}26$ = ungefähr 97% der A.-G. vorm. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz) ausgeführt wurden, haben dies bestätigt. Das Ramanspektrum besteht aus mehr als doppelt so vielen (teilweise recht starken) Linien als bisher bekannt waren. Daß auf diesen neuen Aufnahmen das Ramanspektrum soviel besser sichtbar ist als auf denen aller früheren Autoren, rührt wohl nur von der größeren Reinheit der hier verwendeten Substanz her, welche zur Folge hatte, daß das Kontinuum wesentlich schwächer auftrat, als das bisher der Fall war. Die Versuchsresultate, wie sie sich bei Anregung mit der Linie 4358 Å ergaben, sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Außerdem ist in Fig. 1 eine solche Aufnahme reproduziert. Zu der Tabelle sei bemerkt, daß also nicht nur die bisher mit 1080 $cm^{-1}$ bezeichnete Linie, sondern auch die früher als ein breites Band angesehene Frequenz 2920 in Wirklichkeit aus zwei leicht trennbaren Linien besteht.

---

[1]) A. Carrelli u. J. J. Went, ZS. f. Phys. **80**, 232, 1933.

[2]) R. Bär, ebenda **79**, 455, 1932.

[3]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. S. 310. Berlin, Julius Springer, 1931.

[4]) Den Anlaß zu diesen Versuchen gab die im Titel zitierte Arbeit von Carrelli und Went. Ich bin diesen Autoren zu Dank verpflichtet, daß sie mir den Korrekturbogen ihrer Arbeit zugeschickt haben. Leider haben die Herren aber mit der Publikation nicht gewartet, bis der damit begonnene schriftliche Meinungsaustausch eine Abklärung gebracht hätte.

Tabelle 1. Ramanspektrum des Glycerins.

| Eigene Messungen | | Frühere Messungen (vgl. Kohlrausch a. a. O.) | |
|---|---|---|---|
| $\Delta\nu$ in $cm^{-1}$ | Intensität | $\Delta\nu$ in $cm^{-1}$ | Intensität |
| 427 | m. | | |
| 497 | st. | 485 | 5 |
| 553 | s. schw. | | |
| 684 | s. schw. | 679 | 0 |
| 822 | m. | | |
| 850 | st. | 841 | 1 |
| 919 | m., br. | 923 | 1 |
| 977 | schw. | | |
| 1055 | st., br. | 1080 | 4 |
| 1108 | st., br. | | |
| 1242 | schw., s. br. | | |
| 1471 | st. | 1466 | 3 |
| 2888 [1]) | st., s. br. | 2920 | 4 |
| 2947 [1]) | st., br. | | |
| ungef. 3450 [2]) | schw., diffus | | |

Neu ist ferner das schwache diffuse Band bei ungefähr 3450 $cm^{-1}$, das zwar breiter als die Wasserbanden ist, dessen Schwerpunkt aber ungefähr mit dem der Wasserbanden zusammenfällt. Es gehört sicher dem Glycerin an und nicht dem 3% Wasserzusatz; denn es ist in Glycerin mit 15% Wasserzusatz nicht stärker.

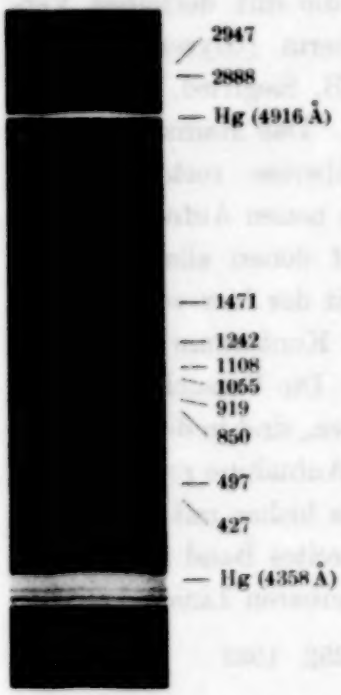



Fig. 1. Ramanspektrum des Glycerins bei Anregung mit 4358 Å.

Da manche Linien des Glycerins auffallend breit sind, kann man vermuten, daß diese Eigenschaft mit der außergewöhnlich großen Zähigkeit dieser Substanz in Zusammenhang steht. Dies ist aber nicht der Fall. Sowohl Erwärmung auf ungefähr 100 °C als auch Abkühlung auf 0°C oder Zusatz von 25 Gew.-% Wasser lassen das Aussehen des Ramanspektrums — soweit ein Vergleich infolge der hiermit verbundenen Änderung des Kontinuums (vgl. § 2) überhaupt möglich ist — vollkommen ungeändert, trotzdem durch diese Eingriffe bekanntlich die Zähigkeit stark herabgesetzt wird.

*§ 2.* In der oben erwähnten Arbeit [3]) habe ich gezeigt, daß das in zahlreichen Flüssigkeiten,

[1]) Mittelwert der beiden Messungen: Anregung durch 4358 Å und durch 4047 Å.
[2]) Messung bei Anregung durch 4047 Å.
[3]) R. Bär, l. c.

u. a. in Glycerin, auftretende Kontinuum, das dem Ramanspektrum überlagert ist, in keinem Falle einen kontinuierlichen Ramaneffekt darstellt, sondern je nach den Versuchsbedingungen Rayleighstreuung des Kontinuums der Quecksilberlampe oder Fluoreszenzlicht der Flüssigkeit. Vor kurzem ist nun die im Titel erwähnte Arbeit von Carrelli und Went (C. u. W.) erschienen, in der behauptet wird, daß das in Glycerin bei Bestrahlung mit 4047 und 4358 Å auftretende Kontinuum eine Ramanstrahlung darstellt. Da ich in der Zwischenzeit weitere Versuche über die Natur des Glycerinkontinuums angestellt habe, will ich im folgenden die Resultate meiner alten und neuen Versuche nochmals zusammenstellen. Dieselben beweisen meines Erachtens überzeugend, daß das Glycerinkontinuum nur Fluoreszenz sein kann.

Was zuvor noch die Versuche von C. u. W. betrifft, so möchte ich eine ins einzelne gehende Kritik derselben unterlassen[1]). Ich will nur darauf hinweisen, daß der einzige entscheidende Beweis *für* Ramanstrahlung, daß nämlich das Kontinuum bei Verschiebung der anregenden Linie sich mitverschiebt, von den Autoren mit ihrer Meßanordnung gar nicht erbracht werden konnte, weil sie die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der photographischen Platte von der Wellenlänge nicht berücksichtigt haben. Infolgedessen ist in den Kurven, die die Intensität des Kontinuums als Funktion der Wellenlänge angeben, der Ordinatenmaßstab an jeder Stelle ein anderer, und es können aus dem Kurvenverlauf keinerlei quantitative Schlüsse gezogen werden. Aber auch schon der qualitative Nachweis, daß das Kontinuum Ramanstrahlung darstellt, ist mißlungen: das von 4358 Å erregte Kontinuum, welches die Autoren ohne Beweis für Ramanstrahlung halten, bleibt an derselben Stelle stehen, wenn die Erregung nach 4047 Å rückt. In diesem letzteren Fall ist es natürlich unbestreitbar, daß das Kontinuum Fluoreszenz sein muß; denn für seine Erklärung als Ramaneffekt müßten Frequenzdifferenzen bis zu 7000 $cm^{-1}$ auftreten, was unmöglich ist. Es ist anzunehmen, daß die Autoren ebenfalls dieser Ansicht sind, obwohl sie die Existenz des Kontinuums in diesem letzteren Falle überhaupt nicht erwähnen. Sie sprechen in diesem Falle nur von jenem weiteren anschließenden Kontinuum, das zwischen 4358 und 4047 Å auftritt, und welches sie wieder ohne Beweis als Ramanstrahlung ansprechen. Aber auch dies Kontinuum erfüllt das erwähnte Kriterium nicht: Wenn die Erregung ins Ultraviolett rückt, verschwindet dasselbe nämlich nicht, sondern es wird sehr viel stärker und wird

[1]) Eine solche Kritik würde viel Platz beanspruchen und kaum von allgemeinem Interesse sein.

dann auch von den Verfassern als Fluoreszenzlicht angesehen. Weitere Versuche wurden von C. u. W. nicht angestellt.

Was nun meine eigenen früheren Versuche betrifft, so lag ihnen folgender Gedanke zugrunde: Da das durch das Ultraviolett im Sichtbaren angeregte Kontinuum sicher Fluoreszenz ist, so habe ich die Natur des durch das sichtbare Licht im gleichen Spektralgebiet erregten Kontinuums dadurch zu erforschen gesucht, daß ich seine Polarisationseigenschaften verglich mit denjenigen des Fluoreszenzkontinuums. Dabei ergab sich, daß sowohl die Lineardepolarisation bei der Senkrechtbeobachtung als auch die Richtung der Zirkularpolarisation bei der Parallelbeobachtung bei beiden Kontinua die gleichen waren, woraus dann der Schluß gezogen wurde, daß auch das durch sichtbares Licht in diesem Spektralbereich angeregte Kontinuum nur Fluoreszenzstrahlung sein kann.

Es ist ferner, wie erwähnt, bekannt, daß das Glycerinkontinuum sehr viel schwächer wird, wenn man die Zähigkeit der Substanz durch Wasserzusatz oder durch Erwärmen vermindert. Hierin sehen C. u. W. einen Hinweis, daß es die Zähigkeit ist, die den vermuteten kontinuierlichen Ramaneffekt verursacht. Man kann aber durch einen einfachen Filterversuch, den ich in der Zwischenzeit angestellt habe, zeigen, daß auch dieses Verhalten des Kontinuums nicht nur keinen Hinweis dafür bildet, daß das Kontinuum Ramanstrahlung ist, sondern daß es wieder nur seine Natur als Fluoreszenzstrahlung beweist. Der Versuch bestand darin, daß die Temperaturabhängigkeit der Intensität des von 4047 und 4078 Å erregten Kontinuums untersucht wurde, dessen langwelliger Teil, wie erwähnt, Fluoreszenzstrahlung sein muß, während C. u. W. vom kurzwelligen Teil behaupten, daß er Ramanstrahlung sei. Dieses Kontinuum wurde übrigens, was wichtig ist, nicht durch Rechnung gefunden, wie dies C. u. W. getan haben, sondern dasselbe wurde wirklich erzeugt und photographisch aufgenommen, indem von dem gesamten eingestrahlten Licht der Hg-Lampe alle Linien außer den beiden genannten durch zwei Filter absorbiert wurden (Jod, gelöst in $CCl_4$, diente zur Absorption des langwelligen und ein Corning Noviol „0"-Glas zu der des kurzwelligen Spektralbereiches). Die Temperaturabhängigkeit wurde dann im Bereich 0 bis ungefähr 50°C beobachtet, da bekanntlich die Zähigkeit des Glycerins zwischen 20 und 0°C stark zunimmt. Dadurch konnte vermieden werden, die Zähigkeit des Glycerins durch stärkeres Erwärmen der Substanz zu verändern. Dies war wichtig, da sich gezeigt hatte, daß nach einer Erwärmung auf über 100°C das Kontinuum einer Aufnahme bei Zimmertemperatur stärker war als dasjenige einer gleichen Aufnahme bei derselben Temperatur von dieser Erwärmung.

(Eine Erwärmung auf über 100° C hat also, mindestens bei gleichzeitiger Bestrahlung mit 4047 Å, offenbar schon eine schwache Zersetzung des Glycerins zur Folge.) Die Versuche ergaben, daß das Kontinuum bei Abkühlung auf 0° wesentlich stärker wurde; aber die Intensitätszunahme war genau dieselbe für den Teil, der sicher Fluorezsenz ist, wie für den anderen, den C. u. W. als Ramanstrahlung ansehen. Hieraus kann man also wieder auf den gleichen Ursprung der beiden Teile des Kontinuums schließen.

Den überzeugendsten Hinweis dafür, daß das Kontinuum nur Fluoreszenzstrahlung ist, sehe ich aber darin, daß dasselbe in dem besonders reinen Glycerin, welches zu der in Fig. 1 reproduzierten Aufnahme verwendet wurde, ganz wesentlich schwächer ist, als dies bei allen früheren Untersuchungen der Fall war. Damit ist nämlich das Glycerinkontinuum zurückgeführt auf die zahlreichen bekannten Kontinua, die durch Reinigung der Substanz zum Verschwinden gebracht werden können.

*Zürich.* Physikalisches Institut der Universität.

# Zur Theorie der Hysteresisverluste.

Von **N. Akulov** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1933.)

**Die Magnetisierungskurve hat außer den schon früher angegebenen Ästen, die der reversiblen Drehung des Spins entsprechen, noch Äste, die der irreversiblen Drehung des Spins relativ zu den Kristallachsen entsprechen. Hier wird eine Methode angegeben, die es erlaubt, aus der Betrachtung der vollen Magnetisierungskurve die maximale Koerzitivkraft und die maximale Größe der Hysteresisverluste zu bestimmen, die magnetisch harte Stoffe haben können. Es wird auch eine Methode angegeben, nach der man den Einfluß elastischer Spannungen auf den Verlauf der Magnetisierungskurve und auf die Verluste berechnen kann.**

*§ 1. Einführung.* Die Theorie der Hysteresisverluste, die vom Verfasser in einer der vorhergehenden Veröffentlichungen[1]) entwickelt wurde, gründet sich auf die Betrachtung der gesamten magnetischen Kristallenergie, d. h. der Summe der Quadrupolenergie, der Deformierungsenergie und der Energie des äußeren Magnetfeldes. Diese Theorie erlaubte, wie bekannt, eine Reihe von mit der Hysteresis zusammenhängenden Erscheinungen zu erklären: sie führte aber auch zu einigen Schwierigkeiten[2]). Wir werden hier zeigen, daß eine von den Ursachen dieser Schwierigkeiten darin besteht, daß bei der Darstellung der Energie als Funktion der Magnetisierungsintensität die *experimentellen* Magnetisierungs- und Magnetostriktionskurven verwendet wurden und nicht die theoretischen; die theoretischen Kurven haben indessen, wie wir hier zeigen werden (auch bei Abwesenheit von inneren Spannungen), außer den Ästen, die den stabilen Lagen des Spins entsprechen, noch *Äste, die seinen instabilen Lagen entsprechen.* Diese Äste haben negative Suszeptibilität und können unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht zutage treten. Ihre Existenz hat jedoch bei der Erscheinung der Hysteresis eine sehr wesentliche Bedeutung. Vom thermodynamischen Standpunkt stellt dabei die Magnetisierungsgleichung $J(H)$ ein Analogon der van der Waalsschen Gleichung $v(p)$ dar.

*§ 2. Die Zweige der Magnetisierungskurven mit negativer Suszeptibilität.* Für den Fall, daß keine elastischen Spannungen vorhanden sind, kann man

---

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **64**, 817, 1930; siehe auch R. Gans, Schriften d. Königsberger Gel. Ges. 1931, Heft 2.

[2]) Siehe z. B. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **69**, 287, 1931.

den Verlauf der Magnetisierungskurve in den Ästen mit negativer Ableitung $\frac{dH}{dJ}$ unmittelbar aus den früher abgeleiteten allgemeinen Formeln für die Magnetisierungskurven gewinnen[1]). Betrachten wir den einfachsten Fall, daß sich die Magnetisierungskurve auf einen Eisenkristall bezieht, der in der Richtung [110] magnetisiert ist. Wir haben:

$$\left.\begin{aligned} H &= \frac{4K}{J_\infty}(2j^2-1)\,j, \\ \text{worin}\quad j &= \frac{J}{J_\infty}. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Der nach dieser Formel berechnete Verlauf der Magnetisierungskurve ist in Fig. 1 dargestellt. Wir sehen, daß die Kurve in drei Teile zerfällt. Die Äste $CE$ und $\bar{C}\bar{E}$ entsprechen den stabilen, der Ast $C\bar{C}$ bezieht sich auf die instabilen Gleichgewichtslagen des Spins. Die Punkte $C$ und $\bar{C}$ entsprechen dem Übergang aus den stabilen Gleichgewichtslagen des Spins in die instabilen [diese Punkte bestimmen die Lage der Wendepunkte auf den Energiekurven $U(J)$]. Was die betreffende Größe der Energie anbelangt, die der Kristall in den dem Aste $CA$ (oder $\bar{C}\bar{A}$) entsprechenden Zuständen hat, so ist sie größer als diejenige, welche den Punkten des Astes $\bar{A}\bar{D}$ (oder $AD$) entspricht. Demzufolge ist vom thermodynamischen Standpunkt der Übergang aus einem beliebigen Punkt des Astes $CA$, z. B. $B$, nach einem entsprechenden Punkt $B'$ des Astes $\bar{A}\bar{B}$ möglich. Er wird indessen durch *eine Energieschwelle* behindert, die der Spin bei einer diesem Übergang entsprechenden Drehung überwinden muß. Die höchste Schwelle entspricht dem Übergang von Punkt $A$ nach Punkt $A'$. Bei den Übergängen $C \to \bar{C}'$ und $\bar{C} \to C'$ ist die Größe der Schwelle gleich Null. Infolgedessen sind, falls *die einzelnen Gebiete der spontanen Magnetisierung energetisch von-*

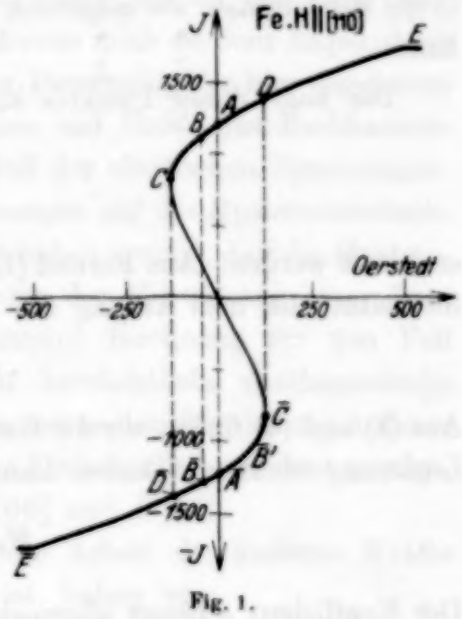


Fig. 1.

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **69**, 78, 1931; siehe auch Fr. Bitter, Phys. Rev. **38**, 528, 1931; R. Gans u. E. Czerlinsky, Schriften d. Königsberger Gel. Ges. 1932. Heft 1.

*einander isoliert sind, und die Parallelstellung der Spine im Innern des Gebietes ungestört bleibt, nur die Übergänge* $C \to \overline{C}'$ *und* $\overline{C} \to C'$ *allein möglich.* Im allgemeinen Fall aber sind ungeachtet des Vorhandenseins einer die Äste $AC$ und $\overline{A}\,\overline{C}'$ trennenden Energieschwelle, infolge der Möglichkeit einer Energieübertragung von einem ummagnetisierenden Teilgebiet des Kristalls an die benachbarten noch nicht ummagnetisierten Gebiete[1]), *die Übergänge vom Typus* $B \to \overline{B}$ *auch möglich* (Inversionsprozeß). Ohne auf die Betrachtung der Natur dieses Prozesses näher einzugehen, können wir sagen, daß je weniger die Homogenität des Kristallgitters gestört ist, je gleichartiger also (energetisch) die Teile des Kristalls sind, sich dieser Übergang desto näher bei Punkt $A$ vollzieht. Hingegen nimmt mit Vergrößerung der plastischen Deformation des Kristalls oder auch bei Ausscheidung einer unmagnetischen Dispersionsphase die Koerzitivkraft des Kristalls zu, und der Punkt $B$, in dem sich der Übergang vollzieht, rückt immer näher an Punkt $C$ heran[2]). *Die Lage des Punktes C bestimmt somit die maximale Koerzitivkraft und die maximale Größe der Verluste, die allgemein der Kristall der gegebenen Legierung haben kann.*

Die Lage dieses Punktes kann aus der Bedingung:

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}j} = 0 \tag{2}$$

ermittelt werden. Aus Formel (1) erhält man hiernach die Magnetisierungsintensität, die dem Anfang des Barkhausensprunges entspricht:

$$j_{kr}^2 = \tfrac{1}{6}. \tag{3}$$

Aus (1) und (3) finden wir die Größe der maximalen Koerzitivkraft, die eine Legierung überhaupt haben kann:

$$H_{kr} = a\,\frac{K}{J_\infty}. \tag{4}$$

Der Koeffizient $a$ hängt allgemein von der Lage des äußeren Magnetfeldes ab (im vorliegenden Falle, wenn $H \parallel [110]$ ist, ist er gleich $\sqrt{32/27}$).

---

[1]) Ein Beispiel eines solchen Energietransports gibt die Ausbreitung der Ummagnetisierung in den interessanten Versuchen von Sixtus und Tonks. (K. J. Sixtus u. L. Tonks, Phys. Rev. **37**, 930, 1931; **42**, 419, 1932; I. Langmuir u. K. J. Sixtus, ebenda **38**, 2072, 1931.

[2]) Das hier beschriebene energetische Verhalten eines ferromagnetischen Kristalls ist analog dem Verhalten eines *unterkühlten* Dampfes. Die Gleichung (1) d. h. $H(J)$, ist ein Analogon zu der van der Waalsschen Gleichung $p(v)$.

Mithin sind die Koerzitivkräfte allgemein proportional dem Bruch $K/J_\infty$. Da die Größe des Barkhausensprunges dem Maßstab auf der Ordinatenachse, d. h. $J_\infty$, proportional ist, so ist *die Fläche der Schleife proportional der Anisotropiekonstante* (der Proportionalitätsfaktor hängt auch von der Feldrichtung ab).

Hieraus ergibt sich eine wichtige Folgerung: *In Legierungen, für welche $K = 0$ ist, sind die Hysteresisverluste und die Koerzitivkraft gleich Null* (siehe indessen § 4 über den Einfluß innerer Spannungen).

Da bei der Legierung Ni 78%, Fe 22% die Anisotropiekonstante sehr klein ist[1]), so wird es verständlich, warum diese Legierung keine große Koerzitivkraft und keine großen Verluste haben kann.

Infolge der Möglichkeit der Inversion gilt indessen die Umkehrung dieses Satzes nicht.

Allgemein bestimmt die Abszisse des Punktes $B$ des Astes $AC$ die Koerzitivkraft und charakterisiert die magnetische Härte der Legierung. Beim gegenwärtigen Stand der Theorie des festen Körpers kann sie vorläufig nicht theoretisch bestimmt werden, um so mehr, als sie von einer sehr großen Anzahl Faktoren abhängt. Infolgedessen muß sie dem Experiment entnommen werden. Dann kann man unter Benutzung der hier gegebenen Methode die Gestalt der Schleife, Remanenz und Größe des Barkhausensprunges bestimmen, ebenso wie den Einfluß der elastischen Spannungen.

*§ 3. Der Einfluß der elastischen Spannungen auf die Hysteresisverluste.* Die ausführlichen Versuche von Preisach[2]) haben gezeigt, daß die Hysteresisverluste von polykristallinem Nickel unter der Einwirkung einer Zugspannung schnell abnehmen. Eine allgemeine Rechnung für den Fall eines polykristallinen Materials stößt auf beträchtliche mathematische Schwierigkeiten. Indessen kann der Mechanismus der Einwirkung äußerer Spannungen als solcher an dem Beispiel eines Einkristalls betrachtet werden. Wir nehmen hierfür den Fall, daß $H \parallel [100]$ und $F \parallel H$.

Ausgehend von der Bedingung, daß die Arbeit der äußeren Kräfte gleich der Änderung der inneren Energie ist, haben wir:

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^J H\,\mathrm{d}J = T - F\lambda, \\ \text{worin}\quad &T = 2k\{(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2) - \tfrac{1}{5}\} \\ \text{und}\quad &\lambda = -\varkappa_1 \sum_i s_i^2 v_i^2 - \varkappa_2 \sum_{ij} s_i s_j v_i v_j . \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) Ebenso auch die Striktionsparameter $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$. Vgl. § 3 über den Einfluß der inneren Spannungen.

[2]) F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**. 768, 1929.

Unter der Wirkung von $H$ und $F$ verläßt der Spin die Lage $\mathfrak{s} \parallel [111]$, die dem Minimum der inneren Energie entspricht, und dreht sich in der Ebene (110) weiter. Setzen wir in (5)

$$s_1 = \cos\varphi, \quad s_2 = s_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\varphi$$

und

$$v_1 = 1, \qquad v_2 = v_3 = 0,$$

so haben wir:

$$\left.\begin{aligned} \int_0^J H\,dJ &= \frac{k}{2}\left(2j^2 - 3j^4 - \frac{1}{3}\right) + \varkappa_1 F j^2, \\ j &= \cos\varphi = \frac{J}{J_\infty}, \end{aligned}\right| \tag{6}$$

wo

woraus wir durch Differentiation nach $J$ finden:

$$H = -\frac{2k}{J_\infty}(3j^2 - 1)j + 2\varkappa_1 F j. \tag{7}$$

Die aus Gleichung (8) für $F = 0$ und $F = 1{,}5\ \mathrm{kg/mm^2}$ berechneten Kurven sind in Fig. 2 dargestellt. Für die Berechnung haben wir die Größe der Anisotropiekonstante benutzt, die aus dem Verlauf des Astes $AE$ (oder $\bar{A}\bar{E}$) der Magnetisierungskurve des Einkristalls bestimmt wurde ($K = -2{,}56 \cdot 10^4$). Für den Wert von $\varkappa_1$ wurde die Größe $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ dem Verlauf der Magnetostriktionskurve des Einkristalls entnommen ($\lambda$ als Funktion von $\varphi$ bei $J = J_\infty$).

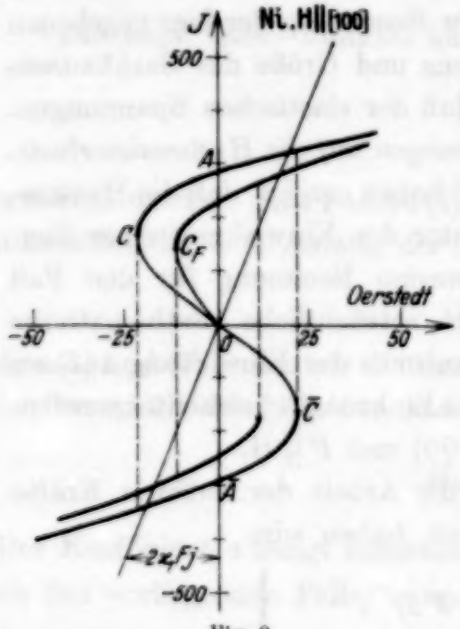


Fig. 2.

Bei Betrachtung der Magnetisierungskurven (Fig. 2) finden wir eine beträchtliche Abnahme der Verluste *bis zu ihrem völligen Verschwinden bei einer gewissen kritischen Zugspannung.* Hingegen wachsen die Hysteresisverluste bei Druck.

Nach derselben Methode kann man die Hysteresisschleifen berechnen, und zwar nicht nur für die Magnetisierungsintensität, sondern auch für die Magnetostriktion, den galvanomagnetischen Effekt usw.

*Moskau*, Physikalisches Institut der Universität. Ferromagnetisches Laboratorium.

# Zur Lichtstreuung in stark getrübten Medien.

Von **W. A. Fabrikant, W. L. Ginsburg** und **W. L. Pulver** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1933.)

**Bei der Untersuchung der Lichtdiffusion in trüben Medien wurde eine neue Erscheinung festgestellt, welche theoretisch von Bartels und Noack angegeben wurde. Bei Bestrahlung mit einem parallelen Lichtbündel beobachtet man in einigem Abstand vom Rand des Mediums ein Maximum der räumlichen Strahlungsdichte. Bei der theoretischen Untersuchung ergibt sich eine Integralgleichung, die der Lichtausbreitung in Medien mit nichtsphärischer Streuung des Volumenelementes entspricht.**

Wenn das lichtstreuende Medium stark getrübt[1]) ist, wird in ihm die Verteilung der räumlichen Strahlungsdichte $\varrho(x)$ allgemein durch eine Integralgleichung bestimmt. Betrachten wir zunächst die Aufgabe unter folgenden Einschränkungen:

1. Das Volumenelement des Mediums streut die einfallende Strahlung gleichmäßig nach allen Seiten („sphärisch") mit dem Koeffizienten $\Sigma_0$ für die Volumeneinheit.

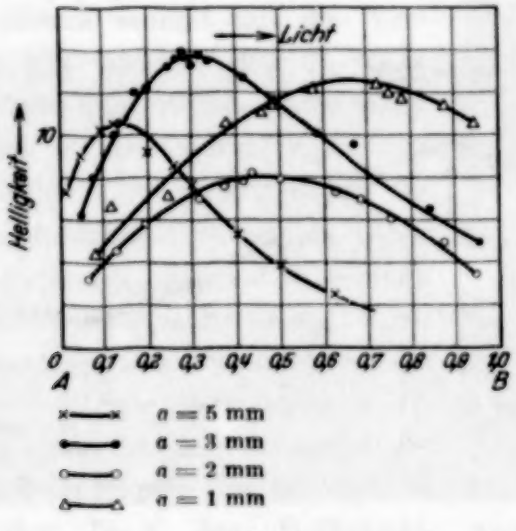



Fig. 1.

2. Das Medium stellt eine planparallele Schicht mit der Dicke „$a$" dar.

3. Die einfallende Strahlung bildet ein paralleles Bündel von gleichförmiger Intensität und unendlich großem Querschnitt, das senkrecht zu den Grenzflächen in das Medium eintritt.

[1]) Als stark getrübt werden Medien mit großer Teilchendichte bezeichnet, bei der die gegenseitige Bestrahlung der Teilchen eine große Rolle in der Diffusion spielt.

In diesem Falle genügt die räumliche Strahlungsdichte folgender, von O. D. Chwolson[1]) aufgestellter Integralgleichung:

$$\varrho(x) = e^{-\Sigma_0 x} + \frac{\Sigma_0 K}{2} \int_0^a \varrho(u)\, \varkappa(\Sigma_0 |x - u|)\, \mathrm{d}u, \qquad (1)$$

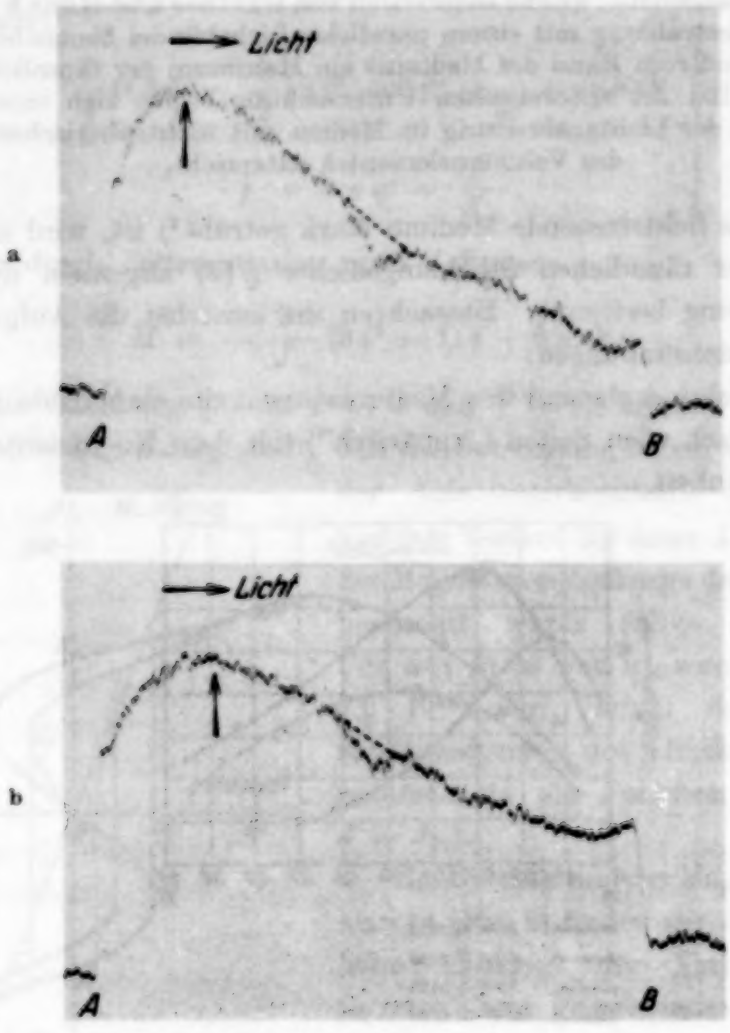



Fig. 2. Verteilung der Helligkeit über die Dicke des Milchglases bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge: a) $\lambda = 0{,}495\ \mu$, b) $\lambda = 0{,}550\ \mu$; $a = AB = 4$ mm.

wo $K$ die Albedo der streuenden Teilchen des Mediums und

$$\varkappa(z) = \int_1^\infty \frac{e^{-z\psi}\, \mathrm{d}\psi}{\psi}$$

ist.

[1]) O. D. Chwolson, Mélange Phys. et Chemie. Bull. St. Petersburg 1890, S. 83; siehe auch K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1904.

Die numerischen Lösungen der Gleichung (1), die von H. Bartels und H. Noack[1]) bei der Untersuchung der Diffusion langsamer Elektronen im Edelgas ermittelt wurden, zeigen, daß $\varrho\,(x)$ bei einem bestimmten Wert von „$x$" ein Maximum hat.

Die experimentelle Untersuchung der Streuung wurde von uns an verschiedenen Objekten (Milchglas, Emulsionen) ausgeführt. Dabei wurde die Helligkeit eines „Längsschnittes" der trüben Schicht in einer Richtung senkrecht zum einfallenden Strahlenbündel gemessen.

Es wurde das Vorhandensein eines Helligkeitsmaximums festgestellt, und seine Lage wurde in Abhängigkeit von der Konzentration des Mediums, von der Schichtdicke, von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und anderem untersucht (Fig. 1 und 2).

Die von H. Bartels und H. Noack (l. c.) durchgeführte Berücksichtigung der optischen Grenzen des Mediums stimmt mit den Versuchsergebnissen gut überein (Fig. 3). Die Versuche zeigten eine quantitative Abweichung von den Lösungen der Gleichung (1), was auf eine nichtsphärische Elementarstreuung des reellen Mediums zurückgeführt werden kann. Eine Näherungsrechnung, die einen Versuch darstellt, die nichtsphärische Streuung zu berücksichtigen, kam unseren Versuchsergebnissen bedeutend näher. Diese Berechnungen erlaubten im Gegensatz zu den Lösungen der Gleichung (1), die im Experiment beobachtete Abhängigkeit der Lage des Helligkeitsmaximums von Schichtdicke, Konzentration der streuenden Teilchen und Wellenlänge der einfallenden Strahlung zu erklären (Fig. 1 und 2.)

Fig. 3.
Verteilung der Helligkeit über die Dicke des Milchglases mit optischen Grenzen.
$a = AB = 1$ mm. (Bestrahlung von links nach rechts.)

Für den Fall, daß das Medium in der planparallelen Schicht nichtsphärische Elementarstreuung hat, ergibt sich für die Strahlung $I\,(x, \Theta)$

[1]) H. Bartels u. H. Noack, ZS. f. Phys. **64**, 465, 1930.

des Volumenelementes des Mediums mit der Koordinate $x$ in der Richtung $\Theta$ folgende Gleichung:

$$I(x,\Theta) = e^{-\Sigma x}\cdot\sigma_0(\Theta) + \frac{1}{\sin\Theta}\int_0^{\pi} K(x,\psi)\sin\psi\,\mathrm{d}\psi\int_{|\Theta-\psi|}^{\Theta+\psi}\sigma_0(\chi)\sin\Psi'\,\mathrm{d}\chi, \qquad (2)$$

wo $\sigma_0(\chi)$ die Strahlung des Volumenelementes bei der gerichteten Bestrahlung,

$$\Sigma = 2\pi\int_0^{\pi}\sigma_0(\Theta)\sin\Theta\,\mathrm{d}\Theta$$

der Extinktionskoeffizient,

$$K(x,\psi) = \int_0^{a} I(u,\psi)\cdot\frac{e^{-\frac{\Sigma|x-u|}{\cos\psi}}}{\cos\psi}\,\mathrm{d}u,$$

und $\Psi'$ der in dem sphärischen Dreieck mit den Seiten $\Theta$, $\psi$, $\chi$ der Seite $\psi$ gegenüberliegende Winkel ist.

Aus Gleichung (2) kann man eine Gleichung für die räumliche Strahlungsdichte $\varrho(x)$ ableiten:

$$\varrho(x) = e^{-\Sigma x} + 2\pi\int_0^{a}\varrho(u)\left[\int_0^{\pi}\sigma(u,\psi)\,e^{-\frac{\Sigma|x-u|}{\cos\psi}}\cdot\operatorname{tg}\psi\,\mathrm{d}\psi\right]\mathrm{d}u\ldots, \qquad (3)$$

wo $\sigma(u,\psi)\cdot\varrho(u) = I(u,\psi)$ ist.

Diese letzte Gleichung kann für die Lösung des Diffusionsproblems von Nutzen sein, wenn man auf Grund der Versuchsergebnisse über das Aussehen der Funktion $\sigma(u,\psi)$ bestimmte Annahmen macht. Das hier kurz gefaßte Thema wird demnächst in der Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion ausführlich behandelt werden.

Zum Schluß sprechen wir den Herren Prof. S. Maisel, Prof. G. Landsberg und Dr. M. Leontowitsch für das Interesse an unserer Arbeit und ihre liebenswürdigen Ratschläge unseren tiefsten Dank aus.

*Moskau* (*U. d. S. S. R.*), Optisches Laboratorium, Lichttechnische Abteilung des Elektrotechnischen Instituts (W. E. I.).

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

# Die Anode der Glimmentladung.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Februar 1933.)

**Eine früher angegebene Methode der Messung des Anodenfalles wurde verfeinert und durch Sondenmessungen ergänzt. Die letzteren zeigten, daß die schnellen, von der Kathode herkommenden Elektronen den Anodenfall noch in weit größerer Entfernung von der Kathode herabsetzen, als bisher angenommen wurde, so daß der ungestörte Anodenfall erst in großer Entfernung von der Kathode vorhanden ist. Infolgedessen gibt die Methode der Messung des plötzlichen Absinkens der Elektrodenspannung beim Nähern der Kathode einen durch die schnellen Elektronen noch um einige Volt erniedrigten Anodenfall. Der ungestörte Anodenfall beträgt in buntem Wasserstoff 20,5 Volt, in Stickstoff etwa 30 Volt, in Sauerstoff etwa 14 Volt. Bei Stickstoff befindet sich zwischen Anodenglimmhaut und Anode ein schmaler Dunkelraum, der dem Hittorfschen Dunkelraum vor der Kathode entspricht. Der anomale Anodenfall ist bei Wasserstoff nicht merklich größer als der normale. Wird die anomale Stromdichte über ein bestimmtes Maß gesteigert, so entstehen in den Molekülgasen um so mehr Leuchtperlen neben der Glimmhaut auf der Anode, je größer die Stromstärke wird, in Neon dagegen nur ein einziges großes, halbkugelförmiges Büschel statt der Glimmhaut, wobei der Anodenfall um 3 Volt fällt. Der Teil des Anodenfalles, der zwischen dem Faradayschen Dunkelraum und dem Beginn der Anodenglimmhaut liegt, entspricht etwa der Anregungsspannung des betreffenden Gases. Die Elektronen haben vor der Anode Maxwellsche Energieverteilung. Ihre Temperaturen liegen je nach Gasart, Gasdruck, Anodenform und Abstand der Kathode zwischen 0,1 und 2,5 Elektronenvolt.**

In einer früheren Veröffentlichung[1]) hatte der eine von uns gezeigt, daß die in genügend weiten Gefäßen voll ausgebildete anodische Glimmhaut bei einem bestimmten Abstand $D$ der der Anode allmählich genäherten Kathode plötzlich verschwindet, während gleichzeitig die Spannung Anode—Kathode ebenso plötzlich um einen Betrag fällt, der etwa gleich der Ionisierungsspannung des benutzten Gases ist. Bei Änderung des Druckes erwies sich $p \cdot D$ als konstant. Folgende Erklärung wurde gegeben:

„Durch das Wegwandern der Kationen von der Anode entsteht an ihr eine Raumladung, die solange wächst, bis durch Stoßionisierung von den Elektronen an der Anode hinreichend Kationen geschaffen werden, um ein weiteres Wachsen der Raumladung zu verhindern. Hierzu muß infolge

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **30**, 175. 1924.

der verschiedenen Beweglichkeiten der Elektronen und Kationen der Größenordnung nach auf $10^2$ Elektronen ein Kation erzeugt werden. Das Raumladungsfeld verschwindet, wenn eine hinreichende Zahl von der Kathode kommender Primärelektronen an der Anode noch über die zur Ionisierung erforderliche Geschwindigkeit verfügt. Demnach ist $D$ derjenige Abstand von der Kathode, in welchem von den Primärelektronen gerade noch so viele über eine die Ionisierungsspannung übertreffende Energie verfügen, daß der Größenordnung nach auf je $10^2$ zur Anode strömender Elektronen eine Ionisierung erfolgt."

Im folgenden wird über wesentlich verfeinerte Versuche dieser Erscheinungen an der Anode berichtet und die in ihren Grundzügen, aber nicht in ihren Einzelheiten richtige Erklärung revidiert.

### *Versuchsanordnung.*

Rezipient von 26 cm Innendurchmesser, 35 cm Höhe, 15 Liter Inhalt. Obere Elektrode verschiedene Eisenscheiben von 8, 11,5, 18, 20,8 cm Durchmesser, in der Höhe mit Hilfe eines Gegengewichtes aus Eisen magnetisch feinverstellbar. Untere Elektroden nach Fig. 1 ein zylindrischer Eisenklotz, umgeben von zwei konzentrischen Eisenringen. Klotz und innerer Eisenring hatten gleiche freie Stirnfläche, und zwar beim einen System je 50, beim anderen je 11,3 $cm^2$. Der äußere Eisenring diente lediglich als Schutzring. Bei einem Teil der Versuche waren statt des inneren Klotzes zwei halbkreisförmige Klötze eingebaut, von denen der eine mit Al-Folie, der andere mit Pt-Folie überzogen war[1]). Hochgradige Trocknung und Reinigung der Gase durch $P_2O_5$ und Kaliumspiegel im Rezipienten selbst. Da die Spannung Anode—Kathode bei den Versuchen über 300 Volt betrug, war früher das Meßbereich 750 Volt eines Drehspulinstrumentes verwandt worden. Dann erstreckt sich der Spannungsabfall beim Verschwinden der Anodenglimmhaut in der Größenordnung von 15 Volt nur über 3 Skalenteile. Jetzt wurden die Messungen dadurch verfeinert, daß vor das Voltmeter mit Hilfe einer Akkumulatorbatterie soviel Gegenspannung geschaltet wurde, daß das Meßbereich 150 Volt benutzt werden konnte, was eine vollkommen ausreichende Genauigkeit ergab. Ferner konnte der Abstand

Fig. 1.
Anoden mit Schutzring.

[1]) Eine Abbildung der Anordnung findet sich in ZS. f. Phys. (im Druck).

der Elektroden magnetisch auf Zehntel Millimeter eingestellt und ebenso genau abgelesen werden. Darauf, daß beide Elektroden parallel waren, wurde sorgfältig geachtet.

Diese direkten Messungen des Anodenfalles wurden durch Sondenmessungen ergänzt. Und zwar wurde, da es sich um das Potential in der Ebene der Anode handelt, die eine der beiden Elektroden Klotz—Ring zur Anode, die andere zur Sonde gemacht. Die Sondenströme waren dann so groß, daß sie bequem mit einem hochempfindlichen Drehspulamperemeter abgelesen werden konnten. Alle Spannungen wurden von Akkumulatorbatterien geliefert.

### *I. Wasserstoff.*

*a) Direkte Messungen.* Fig. 2 zeigt eine typische Kurve der Entladungsspannung als Funktion des Elektrodenabstandes für ganz reinen und trockenen Wasserstoff von 2,30 Tor. Beim Nähern der Kathode sinkt

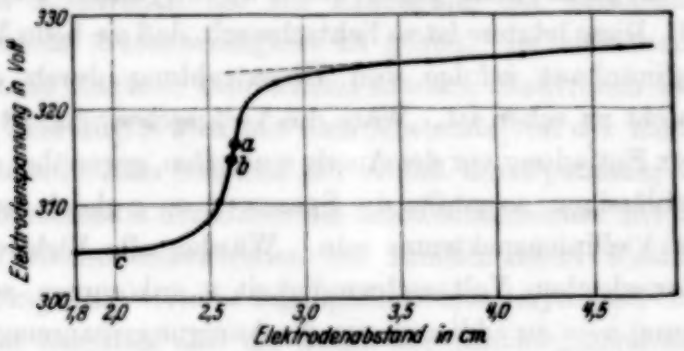



Fig. 2.
Elektrodenspannung über Elektrodenabstand in buntem Wasserstoff.
$p = 2{,}30$ Tor, $i = 15$ mA.

die Spannung zunächst proportional der Näherung entsprechend einem konstanten Gradienten von 1,33 Volt/cm oder 0,58 Volt/cm · Tor, wie er in weiten Gefäßen in reinem Wasserstoff vorhanden ist[1]). Bei etwa 3,4 cm Elektrodenabstand beginnt die Spannungskurve sich merklich von der Geraden des konstanten Gradienten abzulösen, um zwischen 2,5 und 2,0 cm in einen steilen Sturz überzugehen und bei etwa 1,7 cm Abstand das nahezu konstante Spannungsminimum, das den reinen normalen Kathodenfall darstellt, zu erreichen.

Infolge der allmählichen Zunahme der Kurvenkrümmung läßt sich die Breite der Zone, in der der Anodenfall verschwindet, nicht scharf angeben.

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. (im Druck).

Optisch zeigt sich, daß die bei vollem Anodenfall warm rosige Anodenglimmhaut, deren Farbe durch das Viellinienspektrum des Wasserstoffs bedingt ist, beim Sinken des Anodenfalles bei annähernd konstant bleibender Dicke zunächst blasser wird, dann beim Punkt *a* plötzlich in eine wesentlich dünnere tiefstahlblaue Zone umschlägt und beim Punkt *b* ebenso plötzlich vollkommen verschwindet. Zwischen *b* und *c* ist keine Spur einer Anodenglimmhaut mehr vorhanden. Der Umschlag der Glimmhaut in Blau rührt daher, daß einige blaue Linien des Viellinienspektrums schon bei einer 1 bis 2 Volt geringeren Spannung angeregt werden als das übrige Spektrum[1]) und infolgedessen noch übrigbleiben, wenn die Spannung für das übrige Spektrum nicht mehr ausreicht. Dementsprechend ist auch über der voll ausgebildeten Anodenglimmhaut ein blauer Saum, der bei höherem Gasdruck von der hellen rosigen Glimmhaut überstrahlt wird und dann schwer zu beobachten ist, bei geringem Gasdruck und entsprechend dicker Anodenglimmhaut dagegen deutlich als blaue Zone hervortritt, die dann noch durch eine weitere olivgrüne Zone gegen den Faradayschen Dunkelraum abgegrenzt wird. Diese letztere ist so lichtschwach, daß sie beim Verschwinden der Anodenglimmhaut infolge von Überstrahlung durch das negative Glimmlicht nicht zu sehen ist. Wäre die Voltgeschwindigkeit, mit der die Elektronen der Entladung vor der Anode eintreffen, gegenüber dem Anodenfall zu vernachlässigen, so müßte die Spannung *a*—*c* gleich der Anregungsspannung des Viellinienspektrums sein. Würden alle Elektronen vor der Anode mit der gleichen Voltgeschwindigkeit *u* ankommen, so wäre diese zu der Spannung *a*—*c* zu addieren, um die Anregungsspannung zu erhalten.

Kommen dagegen die Elektronen mit merklichen um eine mittlere Geschwindigkeit *u* maxwellisch verteilten Geschwindigkeiten an, so läßt sich nicht ohne weiteres sagen, welcher Wert zur Spannung *a*—*c* zu addieren ist. Mit welcher Geschwindigkeit die Elektronen ankommen, hängt von der Anordnung der Anoden (umhüllender Ring, Schutzring usw.) ab. Die kleinsten gemessenen mittleren Elektronengeschwindigkeiten betrugen nur 0,10 Volt, so daß bei ihrer Vernachlässigung nur ein geringer Fehler gemacht wird. Die Bestimmung des Punktes *a* ist wegen des schroffen Abfalles der Spannung schwierig. Es wurden deshalb 20 Messungen zur Ermittlung der Spannung *a*—*c* bei stark verschiedenen Anodenabmessungen, verschiedenen Drucken und verschiedenen Stromdichten, also auch stark variablen mittleren Elektronengeschwindigkeiten des Faradayschen

[1]) W. Finkelnburg, E. Lau u. O. Reichenheim, ZS. f. Phys. **61**, 782, 1930.

Dunkelraumes ausgeführt. Sie ergaben Werte zwischen 9,1 und 13,3 Volt mit einem Mittelwert von 11,4 Volt.

Nach der angegebenen Untersuchung von W. Finkelnburg, E. Lau und O. Reichenheim, die ohne weiteres auf die Anodenglimmhaut übertragen werden kann, liegen die Anregungsspannungen der in Frage kommenden Linien etwa zwischen 13,8 und 14,8 Volt, also brachten die anregenden Elektronen aus dem Faradayschen Dunkelraum Geschwindigkeiten von 2,4 bis 3,4 EV mit, so daß bei ihnen im Mittel etwa eine mittlere Maxwellsche Geschwindigkeit von 1 bis 2 EV anzunehmen ist. Ein solcher mittlerer Wert wird durch die später mitgeteilten Sondenmessungen bestätigt.

Aus der Strecke, über die hin die Spannung in Fig. 2 im wesentlichen abfällt, und die, nicht scharf definiert, zu etwa 5 mm angesetzt werden kann, darf nicht geschlossen werden, daß die Dicke des Anodenfallraumes 5 mm beträgt. Der Anodenfall ist ja diejenige Spannung, die nötig ist, um den ankommenden Elektronen die zur Erzeugung der benötigten positiven Ionen erforderliche Geschwindigkeit zu geben. Er verschwindet in dem Maße, in dem die Kathode hinreichend schnelle Elektronen zur Verfügung stellt. Deren Zahl dürfte aber mit dem Abstande von der Kathode asymptotisch abnehmen. Also entsteht der Abfall der Spannung in der Fig. 2 durch eine Kombination der Dicke des Anodenfallraumes mit der Abnahme der schnellen Kathodenelektronen bei zunehmendem Kathodenabstand.

Der Messung ohne weiteres zugänglich ist nur derjenige Teil des Anodenfallraumes, der leuchtet, also die Dicke der Anodenglimmhaut.

In der erwähnten früheren Arbeit war gezeigt worden, daß diese optische Glimmhautdicke bei größeren Gasdrucken vom Gasdruck nahezu unabhängig wird und mit abnehmendem Druck erst zu steigen beginnt, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen soweit gestiegen ist, daß die Glimmhautdicke nur noch ein kleines Vielfaches davon bildet.

Eine Wiederholung dieser Messungen mit dem Kathetometer ergab für $H_2$ bei Einstellung auf die rosa Kante (da die blaue zu lichtschwach war):

| $p$ Tor | $d$ cm | $p \cdot d$ |
|---|---|---|
| 8,00 | 0,58 | 4,64 |
| 2,57 | 1,20 | 3,08 |
| 0,63 | 1,59 | 1,20 |
| 0,41 | 1,61 | 0,66 |

Es soll aber dahingestellt bleiben, ob $p \cdot d$ wirklich in dieser Weise inkonstant ist. Kathetometrische Messungen einer leuchtenden Schicht

von 1 mm Dicke und weniger und relativ großer Tiefe sind wegen der Tiefenunschärfe sehr fragwürdig, besonders, wenn die Schicht in dem gleichen Maße heller wie dünner wird. Es erscheint also trotz der entgegenstehenden Messungen durchaus möglich, daß hier das Ähnlichkeitsgesetz gilt. Über die Dicke des nichtleuchtenden Teiles des Anodenfallraumes kann nach dem vorstehenden noch keine genaue Angabe gemacht werden. Der Größenordnung nach dürfte sie bei Wasserstoff reichlich ebenso groß wie die des leuchtenden Teiles sein, so daß sich auf 1 Tor umgerechnet eine Gesamtdicke des Anodenfallraumes von etwa 3 mm ergeben würde, gegenüber 10 mm des Kathodenfallraumes beim gleichen Druck. Das zur Bestimmung des Anodenfalles früher angewandte Verfahren, die Gradientengerade über den Spannungssturz hin zu verlängern und den senkrechten Abstand zwischen der gerade erreichten Minimumspannung und der Verlängerung als Anodenfall anzusehen, wurde durch die Sondenmessungen nicht bestätigt. Vielmehr ergaben diese, daß der von den Kathodenelektronen nicht mehr verringerte Anodenfall erst in größerer Entfernung von der Kathode vorhanden und deshalb diese Methode des Spannungsabfalles beim Nähern der Kathode nicht imstande ist, richtige Anodenfallwerte zu liefern. Die aus ihr abgeleiteten Werte sind um einige Volt zu niedrig.

In der erwähnten Arbeit war weiter gezeigt worden, daß es ebenso gut einen anomalen Anodenfall wie einen anomalen Kathodenfall gibt. Wird die Stromstärke an der Anode größer, als der normalen Stromdichte entspricht, so tritt der anomale Anodenfall ein.

In dieses Gebiet des anomalen Anodenfalles wurde soweit wie möglich vorgestoßen. Dabei zeigte sich, daß die sichtbare Anodenglimmhaut mit zunehmender Stromdichte immer heller wird, aber ihre Dicke nicht ändert. Wird die anomale Stromdichte etwa über das Doppelte bis Dreifache der normalen hinaus gesteigert, so entstehen in der Glimmhaut heller leuchtende, sehr hübsche Perlen, von denen Fig. 3 ein Bild gibt. Sie sitzen da, wo die Stromdichte am größten ist, also in Fig. 3 am äußeren Rand, weil die Entladung von einer viel größeren Kathode zur kleineren Anode hin zusammengezogen wird. Wird die Stromdichte wieder verringert, nachdem sie entstanden sind, so verschwinden sie erst bei einer wesentlich kleineren Stromdichte, als sie zu ihrer Entstehung brauchten. Die Größe dieser Perlen ist dem Druck umgekehrt proportional. Deshalb kann bei geringem Druck eine einzige große halbkugelige „Perle" die ganze Anode bedecken. Diese Perlen sind eine Art Selbsthilfe der Anodenentladung. Durch die Perlenbildung verschafft sich die Entladung diejenige Oberfläche, die sie mindestens braucht, wenn sie ihr von der Anode selbst nicht zur Verfügung

gestellt wird. Der Anodenfall kann im anomalen Gebiet nicht mehr mit Sicherheit durch das Nähern der jetzt notwendigerweise viel größeren

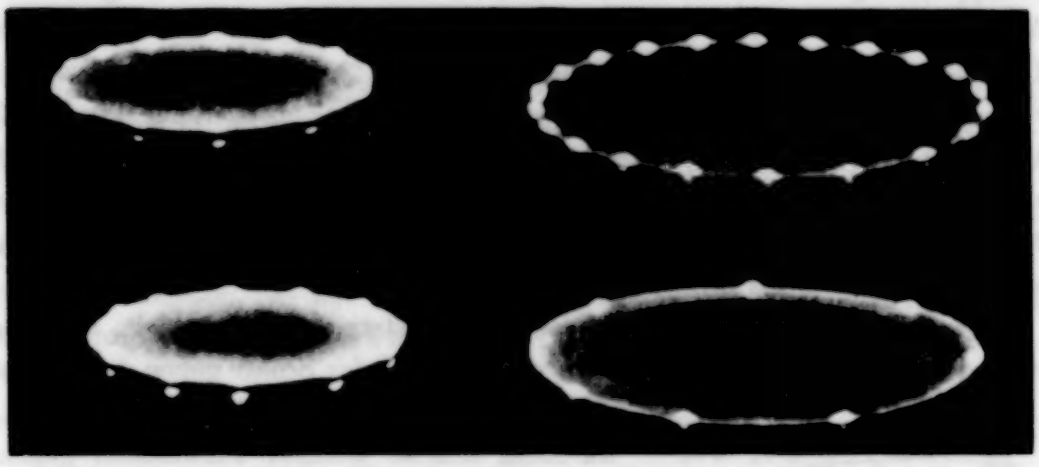


Fig. 3.
Innerer Klotz Anode (11,3 cm²), beide: 170 mA. Umhüllender Ring Anode (11,3 cm²), oben: 300 mA, unten: 160 mA.
Anodenfläche in Wasserstoff $p = 2{,}5$ Tor.

Kathode bestimmt werden. Er wurde durch Sondenmessungen ermittelt und ist unter diesen mitgeteilt.

*b) Sondenmessungen.* Fig. 4 gibt zwei typische Stromspannungskurven wieder, wie sie erhalten werden, wenn das Potential des als Sonde dienenden

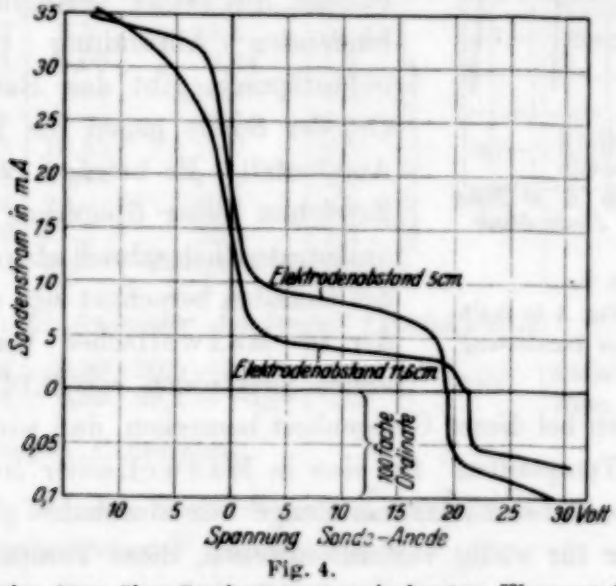



Fig. 4.
Sondenstrom über Sondenspannung in buntem Wasserstoff.
$p = 2{,}30$ Tor, $i = 40$ mA. Ringanode. Klotzsonde.

zentralen Klotzes gegen den als Anode dienenden, ihn umhüllenden Ring von + 12 Volt (Sonde positiv) über Null zu negativen Werten geändert

wird. Solange die Sonde positiv gegen die Anode ist, nimmt sie fast den ganzen Strom (35 von 40 mA) auf. Sie wirkt als Anode. Beim Durchgang der Spannung durch Null kehrt sich das Verhältnis um. Die eigentliche Anode erhält jetzt den überwiegenden Strom, die Sonde nur denjenigen Teil, den der an ihr unzureichende Anodenfall zuläßt. Beispielsweise im vorliegenden Falle bei — 10 Volt 8 mA bei 5 cm Elektrodenabstand und 4 mA bei 11,6 cm Abstand. Daß dieser Strom mit zunehmendem Abstand abnimmt, liegt daran, daß sich die Entladung seitlich ausbreitet und infolgedessen die in der Mitte gelegene Sonde um so weniger Strom erhält, je weiter entfernt die Kathode ist.

Die allmähliche Abnahme des Sondenstromes verwandelt sich in einen jähen Sturz, sobald das negative Potential der Sonde gegen die Anode den Betrag des Anodenfalles unterschreitet, da dann um so weniger Elektronen gegen das Sondenpotential noch anlaufen können, je negativer es ist.

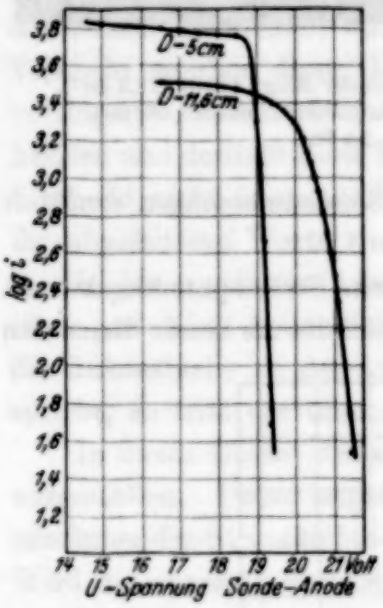



Fig. 5.
Kurven der Fig. 4 in halblogarithmischer Darstellung.

Fig. 5 zeigt die Kurven in der durch die Langmuirsche Sondentheorie gegebenen halblogarithmischen Darstellung. Beim geringen Abstand von 5 cm sind die von der Theorie geforderten beiden geraden Stücke mit einer geringfügigen, sie verbindenden Abrundung vorhanden. Ihr Schnittpunkt gibt das Raumpotential am Ort der Sonde gegen die Anode, also den Anodenfall. Er beträgt 19,05 Volt. Nach Erreichen dieser Spannung fällt der Strom außerordentlich schnell ab. Aus der Neigung der Geraden berechnet sich eine Temperatur der in Maxwellscher Verteilung befindlichen Elektronen von 0,127 EV.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit bemerken, daß wir die Einführung des Begriffes „Temperatur" für eine in Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung befindliche Elektronenmenge für durchaus glücklich halten, daß wir es aber für völlig verfehlt ansehen, diese Temperatur in Kelvin anzugeben. Genau so gut, wie man sich daran gewöhnt hat, Elektronengeschwindigkeiten nicht in cm/sec, sondern in Elektronenvolt anzugeben, sollte man auch die Temperatur der Elektronen in Elektronenvolt angeben, weil dann eine unmittelbare Beziehung auf die wichtige, stets in Elektronen-

volt angegebene Anregungs- und Ionisierungsspannung gegeben ist. Die Angabe 78500° Kelvin zwingt jeden, der sich ein anschauliches Bild davon machen will, dazu, im Kopf durch 5803 zu dividieren, was ebenso unbequem wie überflüssig ist.

Bei dem großen Kathodenabstand von 11,6 cm ist die Beziehung zwischen $\log i$ und $u$ nicht mehr einheitlich geradlinig, die Elektronengeschwindigkeit deutlich größer, die Ermittlung des Anodenfalles unsicher. Bei diesem großen Abstand hat sich die Strömung soweit seitlich ausgebreitet, daß an den Gefäßwänden, dem Schutzring usw. Elektronenverluste auftreten, die zur Beschleunigung der übrigbleibenden Elektronen führen und damit die Maxwellsche Verteilung stören.

Tabelle 1.

Bunter Wasserstoff.

| $p$ Tor | $j$ mA/cm² | $D$ cm | $p \cdot D$ | $V_a$ Volt | $\overline{V}$ EV | Kathodenfläche cm² | Anode | Sonde |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | *a) Normaler Anodenfall.* | | | | |
| 1,12 | 0,40 | 5,02 | 5,62 | 19,0 | 0,127 | 50 | Ring 50 | Klotz 50 |
| | 0,80 | 5,02 | 5,62 | 19,1 | 0,127 | | Ring 50 | Klotz 50 |
| | 0,80 | 5,02 | 5,62 | 19,2 | 0,15 | | Klotz 50 | Ring 50 |
| | 0,80 | 11,6 | 13,0 | Krümmung | | | Klotz 50 | Ring 50 |
| 1,35 | 0,20 | 4,07 | 5,5 | 18,5 | 0,112 | 50 | Ring 50 | Klotz 50 |
| 2,30 | 0,30 | 2,61 | 6,00 | 9,34 | 1,2 | 50 | Fe-Halb-Klotz 25 | Al-Halb-Klotz 25 |
| | | 3,12 | 7,15 | 16,7 | 1,8 | | | |
| | | 3,89 | 8,95 | 18,5 | 1,8 | | | |
| | | 6,63 | 15,25 | 19,7 | 2,3 | | | |
| | | 7,58 | 17,42 | 19,9 | 2,3 | | | |
| | | 9,56 | 22,0 | 20,3 | 2,3 | | | |
| | | 11,82 | 27,2 | 20,5 | 2,5 | | | |
| | | 13,60 | 31,3 | stetige Krummung | | | | |
| | | | | *b) Anomaler Anodenfall (Perlengrenze)* | | | | |
| 1,46 | 5,3 | 6,38 | 9,30 | 20,5 — 21,9* | 0,38 | 340 | Klotz 11,3 | Ring 11,3 |
| 1,46 | 5,3 | 6,38 | 9,30 | 20,2 — 20,9* | 0,35 | | Ring 11,3 | Klotz 11,3 |

*) Unscharf wegen Krümmung.

„Krümmung" bedeutet, daß die halblogarithmische Kurve nicht gerade ist, so daß kein einheitliches $\overline{V}$ abzulesen ist.

So führen die Sondenmessungen wieder zu der schon wiederholt betonten Tatsache, daß ein geringer Gradient und im Zusammenhang damit eine niedrige Elektronentemperatur nur bei geeigneten Abmessungen

des Gefäßes und der Elektroden erreichbar ist. Bei einer systematischen Untersuchung der angegebenen Art über den Zusammenhang zwischen Anodenfall und Elektrodenabstand, die mit zwei halbkreisförmigen Klötzen als Sonde und Anode, die von zwei Schutzringen umgeben waren, ausgeführt wurde, ergaben sich wesentlich größere Elektronentemperaturen infolge der ungünstigeren Elektrodenform. Außerdem ergaben diese Messungen einen mit dem Elektrodenabstand steigenden Anodenfall, wie er bereits aus den direkten Messungen erschlossen war.

Die Ergebnisse der Sondenmessungen an buntem Wasserstoff sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die bei einem Druck von 2,30 Tor durchgeführten Messungen zeigen den eben erwähnten Anstieg des Anodenfalles bis auf 20,5 Volt bei 11,8 cm Elektrodenabstand. Bei größerem Abstand werden die Messungen infolge der stetigen Krümmung der halblogarithmischen Kurve unsicher. Etwa bei 10 cm Abstand dürfte im vorliegenden Falle der endgültige Anodenfall von etwa 20,5 Volt erreicht sein.

Weitere, hier nicht näher aufgeführte Messungen, bei denen Anode und Sonde zwei ineinandergreifende Roste waren, führten zu ganz dem gleichen Ergebnis.

Ferner zeigt die Tabelle 1, daß der normale Anodenfall bis zur Perlengrenze nur wenig über den normalen hinaussteigt. Werden gleiche $p \cdot D$-Werte zugrunde gelegt, so ergibt sich ein Anstieg von etwa 18,5 Volt (bei 2,30 Tor und 3,89 cm) auf etwa 20,5 Volt Anodenfall. Selbst von diesem Anstieg kommt aber noch ein wesentlicher Teil darauf, daß zur Erreichung der stark anomalen Anodenbelastung eine sehr große Kathode einer kleinen Anode gegenübergestellt werden mußte, so daß die Anode nicht wie sonst von sämtlichen schnellen, von der Kathode ausgehenden Elektronen getroffen wurde, sondern nur von wenigen, so daß sich die Verringerung des Anodenfalles durch die schnellen Elektronen hier kaum noch auswirken konnte. Wird infolgedessen der ungestörte normale Anodenfall von 20,5 Volt zugrunde gelegt, so ergibt sich überhaupt kein Anstieg des anomalen bis zur Perlengrenze.

Endlich wurde die Frage, ob der Anodenfall vom Material der Anode abhängt, mit Hilfe der empfindlichen Sondenmessungen erneut geprüft, indem Pt und Al miteinander verglichen wurden. Es ergab sich dann in der Tat ein um 4 bis 6 Volt höherer Anodenfall an Al. Da aber, wie bereits erwähnt, hochgradig trockener und reiner Wasserstoff chemisch höchst aktiv ist, so ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Al-Anode mit einer schlechtleitenden Schicht bedeckt war, die wahrscheinlich durch einen

Übergangswiderstand den Anodenfall um den angegebenen Betrag in die Höhe trieb. Da sich eine solche Schicht gerade bei den hier interessierenden Metallen mit kleiner Ablösearbeit nicht vermeiden läßt, wurden die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt.

Auf die sonstigen Größen, die sich aus den Sondenmessungen ablesen lassen, soll hier nicht eingegangen werden, da weitere gründliche Sondenmessungen zur Klärung der ganzen Fragen der Elektronenkonzentration und Temperatur im Faradayschen Dunkelraum angestellt werden sollen.

Wir erhalten nun folgendes verfeinerte Bild der anodischen Erscheinungen:

Bei Vermeidung von Störungen ist die Elektronentemperatur im Faradayschen Dunkelraum vor der Kathode geringe Bruchteile eines Volt. In der Volumeneinheit sind praktisch gleichviel Elektronen und positive Ionen. Die hierzu nötigen positiven Ionen müssen von der Anode her dem Plasma zugeführt werden. Um sie zu schaffen, müssen die Elektronen nach der Anode zu soweit beschleunigt werden, daß sie die hinreichende Menge Ionisationen durchführen können. Infolge dieser Beschleunigung ist die Raumladungsdichte der Elektronen im Anodenfallraum geringer als im Plasma, die der positiven Ionen ist dagegen größer, da sie im Augenblick ihrer Erzeugung nur eine ungerichtete thermische Geschwindigkeit, in der Feldrichtung also die mittlere Geschwindigkeit Null haben. Also haben wir vor der Anode, genau so wie vor der Kathode, eine positive Raumladung anzunehmen.

Hinsichtlich des Anodenfalles gelten folgende Überlegungen: Größenordnungsmäßig ist zur Raumladungskompensation im Plasma des Wasserstoffs für 50 Elektronen ein positives Ion nötig. Also muß von 50 Elektronen eines so schnell sein, daß es ionisieren kann. Unmittelbar oberhalb der Ionisierungsspannung ist aber die Ionisierungsausbeute von der Größenordnung 2%. Also müssen die 50 Elektronen etwa der Größenordnung nach im Mittel die Ionisierungsspannung erreichen, womit sich größenordnungsmäßig der Anodenfall gleich der Ionisierungsspannung ergibt, aber durchaus nicht quantitativ. Vielmehr wird der Anodenfall durch die Kombination von Beweglichkeitsverhältnis Elektron—Ion und der mit der Elektronengeschwindigkeit schnell ansteigenden Ionisierungsausbeute bedingt.

Die beiden Zonen, der Kathodenfallraum und der Anodenfallraum, sind sich in ihrem elektrischen Aufbau sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der Größe des Spannungsabfalles, weil vor der Kathode

positive Ionen, vor der Anode Elektronen ionisieren müssen. Wir erhalten so folgende Parallele:

| | | Kathode → | → Anode |
|---|---|---|---|
| 1 | Elektronengeschwindigkeit reicht zur Anregung nicht aus | Astonscher Dunkelraum | Dunkler Teil des Anodenfallraumes (Strecke *b—c* der Fig. 2) |
| 2 | Elektronen erreichen die Anregungsgeschwindigkeit | erste Kathodenschicht | Anodenglimmhaut |
| 3 | Elektronen haben das Anregungsmaximum überschritten | Hittorfscher Dunkelraum | Anodendunkelraum, der im allgemeinen fehlt, weil nicht mehr nötig, zwischen Anodenglimmhaut des Stickstoffs und der Anode dagegen bereits deutlich ausgeprägt ist (siehe unten) |

Der große Unterschied zwischen den Beträgen von Anoden- und Kathodenfall führt zu verschiedenem Verhalten hinsichtlich der Elektrodenbedeckung. Eine Elektrodenstörung von zusätzlich 2 Volt ist gegenüber den 300 Volt Kathodenfall belanglos, gegenüber den 20 Volt Anodenfall dagegen einschneidend. Infolgedessen bedeckt das kathodische normale Glimmlicht die durch die vorgeschriebene normale Stromdichte gegebene Kathodenfläche mit scharfer Grenze und zwingt bis zu einem gewissen Grade der Entladung von der bedeckten Fläche aus ihren Weg auf. Die Anodenglimmhaut dagegen ist viel mehr zu Kompromissen geneigt. Sie muß die auf sie zukommende, sich stark ausbreitende Entladung so gut wie möglich auf der Anode unterbringen und bedeckt diese zu diesem Zweck mit außerordentlich interessanten, geometrischen, regelmäßigen Figuren, die an anderer Stelle näher behandelt werden sollen.

An der Kathode ist es selten, daß an einer Stelle noch normale, an einer anderen bereits anomale Verhältnisse herrschen. Man muß dazu schon einen langen Draht als Kathode verwenden und die Anode dem einen Ende des Drahtes gegenüber anbringen. Wird dagegen eine kleine Anodenscheibe in eine ausgebreitete Strömung hineingestellt, so daß diese sich nach ihr hin zusammenziehen muß, so herrscht am Rande der Anode bereits anomale Bedeckung, während ihre Mitte noch frei von Glimmhaut ist.

Das alles hat zur Folge, daß man die anodischen Teile der Glimmentladung viel sorgfältiger behandeln muß, wenn man die Verhältnisse des normalen Anodenfalles rein und ungestört beobachten will.

### *II. Die übrigen Gase.*

Nachdem die Erscheinungen an Wasserstoff ausführlich behandelt worden sind, soll bei den übrigen Gasen nur das Wesentliche hervorgehoben und besonders die Abweichungen gegenüber von Wasserstoff besprochen werden.

#### *a) Stickstoff.*

1. Die Kurve des Spannungsabfalles beim Nähern der Kathode ist der Wasserstoffkurve der Fig. 2 so ähnlich, daß sich ihre Wiedergabe im Bilde nicht lohnt.

2. Die Anodenglimmhaut setzt vom Faraday her mit goldbraunem Saum ein, an den sich eine helle, violette Glimmhaut schließt. Sie ist bei größerer Kathodenentfernung von der Anode durch einen deutlichen, tiefblauvioletten, dunkleren Raum getrennt, der bei 0,5 Tor etwa 1 mm dick ist.

Die Spannung $b$—$c$ zwischen Verschwinden der Glimmhaut und Minimumspannung der Entladung wurde als Mittel aus 20 unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgenommenen Kurven zu 8,45 Volt ermittelt.

Für die Anregungsspannungen finden sich im Landolt-Börnstein folgende Werte:

| | |
|---|---|
| Kleinste Anregungsspannung . . . . . | 7,9 Volt |
| Anregungsspannung der ersten positiven Gruppe . . . . . | 9,5 „ |
| bis Anregungsspannung der sechsten positiven Gruppe . . | 15,5 „ |

Mit zunehmendem Abstand der Kathode nimmt die optische Dicke der Anodenglimmhaut zu, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 2. Stickstoff.

$p = 0{,}58$ Tor; $j = 0{,}06$ mA/cm² (normale Bedeckung der Kathode).

| Abstand Anode Kathode cm | Dicke der Anodenglimmhaut cm |
|---|---|
| 5,58 | 0 |
| 5,75 | 0,227 |
| 5,92 | 0,230 |
| 6,30 | 0,255 |
| 7,07 | 0,283 |
| 7,84 | 0,317 |

Die Verringerung des Anodenfalles durch die von der Kathode her eintreffenden schnellen Elektronen hört also ähnlich wie bei Wasserstoff erst bei viel größerem Abstand von der Kathode auf, als der Spannungssturz und das Verschwinden der Anodenglimmhaut stattfindet. Die folgenden Sondenmessungen bestätigen das.

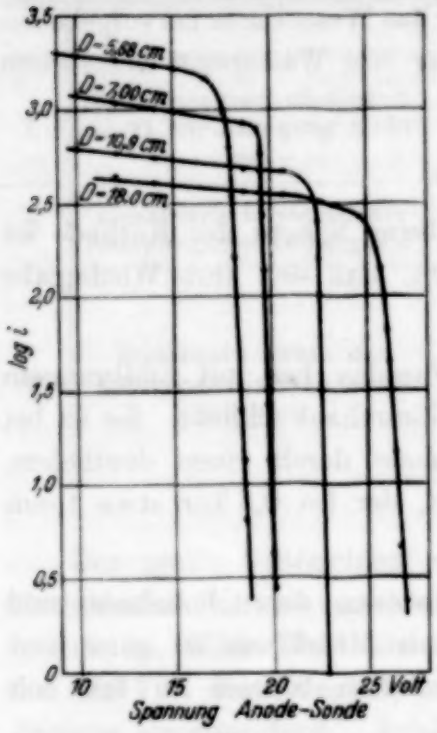



Fig. 6.
Halblogarithmische Kurven des Sondenstromes über der Spannung Anode–Sonde. Stickstoff. $p = 0{,}67$ Tor, $i = 4$ mA.

3. *Sondenmessungen.* Fig. 6 gibt die halblogarithmischen Kurven der Sondenströme als Funktion der Sondenspannung gegen die Anode in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Wie bei Wasserstoff zeigen sich auch hier zwei mit kurzer Krümmung ineinander übergehende gerade Strecken, von denen die die Elektronentemperatur angebende außerordentlich steil abfällt. Der Stickstoff war trocken und rein, aber nicht so hochgradig, daß er seine unangenehme chemische Aktivität voll entwickelt hatte. Aus den Kurven berechnen sich folgende Daten:

Tabelle 3. Stickstoff.
$p = 0{,}67$ Tor; $j = 0{,}08$ mA/cm². Klotzsonde; Ringanode.

| Abstand Anode–Kathode cm | Anodenfall Volt | Mittlere Elektronengeschwindigkeit EV |
|---|---|---|
| 5,68 | 17,8 | 0,24 |
| 7,00 | 19,5 | 0,12 |
| 10,9 | 22,4 | 0,13 |
| 18,0 | 25,8 | 0,28 |

Die Tabelle zeigt ähnliche geringe Elektronengeschwindigkeiten vor der Anode wie bei Wasserstoff. Dagegen nimmt der Anodenfall mit dem Elektrodenabstand wesentlich stärker zu. Dieser große Anodenfall bei größeren Abständen ist die Ursache dafür, daß die Elektronen vor der Anode bereits das Maximum der Anregungsfunktionen überschritten haben und einen Dunkelraum bilden, der das Analogon zum Hittorfschen Dunkelraum vor der Kathode ist. Bei höheren Drucken, bei denen sich bei gegebenen Gefäßabmessungen leicht in freien Weglängen gerechnet

wesentlich größere Abstände erreichen lassen, scheint der Anodenfall über 30 Volt hinauszugehen.

Bei hochgradig trockenem und reinem Stickstoff werden die Messungen durch seine chemische Aktivität sehr unangenehm kompliziert. Eindeutige Messungen ließen sich bei ihm noch nicht gewinnen, so daß nähere Angaben noch nicht gemacht werden sollen. Eine Erklärung dafür, daß der Anodenfall in Stickstoff soviel größer ist als in Wasserstoff, könnte vielleicht darin gefunden werden, daß in Stickstoff viel mehr Elektronen ihre Energie durch Anregungsvorgänge entzogen wird als bei Wasserstoff, was wiederum mit dem verschiedenen Strömungsmechanismus in beiden Gasen zusammenhängen dürfte.

Hier ist folgende Beobachtung von Interesse: Wenn der Klotz zur Kathode, der sie umhüllende Ring zur Anode gemacht wurde, so zeigte sich auf dem Ring bei Wasserstoff unmittelbar neben der Kathode eine voll ausgebildete Anodenglimmhaut, während bei Stickstoff unter ganz gleichen Umständen keine Spur von Anodenglimmhaut zu sehen war. Das heißt bei Stickstoff werden von den von der Kathode ausgehenden schnellen Elektronen eine genügende Anzahl an den Stickstoffmolekeln schräg nach rückwärts reflektiert, um die Anodenglimmhaut zu beseitigen, bei Wasserstoff dagegen nicht.

*b) Sauerstoff.*

1. Die Kurve des Spannungsabfalles beim Nähern der Kathode ist ebenfalls von der des Wasserstoffs wenig verschieden.

2. Die Anodenglimmhaut ist sehr lichtschwach, so daß ihr Verschwinden nicht leicht genau zu beobachten ist. Als Mittel aus zehn Kurven ergaben sich 7,78 Volt für die Spannung $b$—$c$. Im Landolt-Börnstein findet sich:

7,9 Volt: Aktivierung des Sauerstoffs.

3. *Sondenmessungen.* Die halblogarithmischen Kurven neigen viel mehr zu stetiger Krümmung als bei den anderen Gasen. Nur bei geringem Elektrodenabstand sind sie soweit gerade, daß der Anodenfall und die mittlere Elektronentemperatur bestimmt werden können. So ergab sich folgendes:

Tabelle 4. Sauerstoff
$p = 0{,}605$ Tor; $j = 0{,}12$ mA/cm².

| Abstand Anode–Kathode cm | Anodenfall Volt | Elektronentemperatur vor der Anode EV |
|---|---|---|
| 6,4 | 12,5 | 0,11 |
| 10,3 | 13,6 | 0,03 (?) |

Bei anderen Drucken ergeben sich ähnliche Werte. Sauerstoff hat also den geringsten Anodenfall. Sauerstoff steht in dem Rufe, Elektronen einzufangen und negative Ionen zu bilden. Seine schwer zu beseitigende Feuchtigkeit dürfte ihm diesen Ruf verschafft haben. Hochgradig trockener Sauerstoff fängt ebenso wenig Elektronen wie hochgradig trockener Stickstoff und Wasserstoff, wie sein geringer Normalgradient[1]) und die niedrige Elektronentemperatur vor der Anode beweist.

### *c) Die Edelgase.*

Da sie eine besondere Untersuchung erfordern, wurden nur Ar und Ne kurz untersucht, um Reste aufzubrauchen. Der charakteristische, früher bereits hervorgehobene Unterschied[2]) gegenüber den Molekülgasen besteht darin, daß die schnellen Elektronen der Kathode hier außerordentlich viel weiter reichen als bei jenen, so daß erst in großem Abstand von der Kathode eine Anodenglimmhaut auftritt. Die Spannungsabstandskurve war bei beiden Gasen der des Wasserstoffs ähnlich. Die Spannung $_b$—$_c$ war bei Argon nicht zu beobachten, bei Neon 13,1 Volt bei blauer Schicht. Die Farbe der Schicht war bei Argon blaugrau, bei Neon bei normalem Kathodenfall blau, bei stark anomalen zwei Schichten blau-gelbrot-Anode. Bei Neon traten bei steigender anomaler Anodenstromdichte nicht wie bei Wasserstoff einzelne Lichtperlen zu der bleibenden Anodenglimmhaut hinzu, sondern diese sprang fast vollkommen in ein einziges großes, halbkugelförmiges Büschel mit tiefrotem Kern und blauem Saum um, neben dem nur eine kaum sichtbare, blaue Anodenglimmhaut bestehen blieb. Fig. 7 zeigt ein solches Büschel.

**Fig. 7.**
**Anodenbüschel in Neon.**
**$p = 3{,}14$ Torr, $i = 55$ mA.**
**Gleiche Elektrodengröße wie Fig. 3, links.**

Tabelle 5 zeigt, daß das Büschel bei Neon 3 Volt weniger Anodenfall braucht als die hochanomale Schicht gleicher Stromdichte, und 1,4 Volt weniger als die normale Anodenschicht. Das ist wohl der Grund dafür, daß man auf sehr geringe Stromstärken zurückgehen muß, wenn man das einmal entstandene Büschel wieder in eine normale Anodenschicht zurückverwandeln will, während bei Wasserstoff, wo kein Unterschied des Anodenfalles zu bemerken ist, Schicht und Perlen nebeneinander bestehen und stetig ineinander übergehen.

---

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, l. c.
[2]) A. Güntherschulze u. H. Schnitger, ZS. f. Phys. **77**, 333, 1932.

Die Sondenmessungen ergaben folgende Daten:

Tabelle 5.

| Druck Tor | Stromdichte mA/cm² | Abstand Anode–Kathode cm | Anodenfall Volt | Elektronentemperatur EV | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Argon* | | |
| 1,42 | 0,25 | 10,3 | 12,5 | 1,33 | |
| | | (Anodenfall wahrscheinlich noch nicht voll ausgebildet) | | | |
| | | | *Neon* | | |
| 4,80 | 0,14 | 16 | 17,0 | 0,14 | |
| | 0,14 | 10 | 17,3 | 0,28 | Normaler Anodenfall |
| 3.14 | 0,49 | 8,8 | 17,7 | 0,38 | |
| | 1,77 | 8,8 | 19,3 | 0,21 | stark anomal mit Anodenschicht |
| | 4,9 | 8,8 | 16,3 | 0,51 | stark anomal mit Büschel |

Für die Ermöglichung der beschriebenen Versuche durch Überlassung von Apparaten möchten wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und Herrn Direktor Dr. Karl Mey unseren besten Dank sagen.

# Ein Demonstrationsapparat für Heliumverflüssigung.

Von **Franz Simon** und **J. Elston Ahlberg** in Breslau und Baltimore.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1933.)

**Beschreibung eines Demonstrationsapparats für Heliumverflüssigung. Vorläufige Angaben über den Wirkungsgrad des neuen Verflüssigungsverfahrens.**

Der eine von uns hat vor kurzer Zeit ein sehr einfaches Verfahren für die Verflüssigung von Helium angegeben[1]), das im Gegensatz zu den üblichen Verfahren auf der Ausnutzung der äußeren Arbeitsleistung bei der Ausdehnung eines Gases basiert. Es arbeitet — kurz gesagt — folgendermaßen: In einem Gefäß (im folgenden Bombe genannt) befindet sich hochkomprimiertes Heliumgas, das auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abgekühlt und von der Umgebung durch einen evakuierten Raum thermisch isoliert wird. Die Bombe steht durch eine Kapillare mit dem Außenraum in Verbindung und ist außen durch ein Ventil abgeschlossen. Beim Öffnen dieses Ventils leistet das in der Bombe eingeschlossene Helium Arbeit. Die Temperatur fällt infolgedessen — noch unterstützt durch die gegen die van der Waalsschen Kräfte geleistete Arbeit — und zwar so weit, daß ein beträchtlicher Bruchteil des Heliums verflüssigt zurückbleibt.

In Fig. 1 ist für drei verschiedene Ausgangstemperaturen, die sich mit Hilfe von kondensiertem Wasserstoff erreichen lassen (21, 15, 12° abs.), angegeben, welcher Bruchteil des Bombenvolumens nach der Entspannung auf Atmosphärendruck mit flüssigem Helium gefüllt ist, wobei als Abszisse der Ausgangsdruck aufgetragen ist[2]). Man sieht, daß schon unter leicht erreichbaren Bedingungen (12° Ausgangstemperatur und 100 Atm Ausgangsdruck) das halbe Bombenvolumen mit flüssigem Helium gefüllt bleibt.

Eine wesentliche Verbesserung des Verflüssigungsgrades kann man noch erzielen, wenn man das Helium nicht durch das Zuführungsrohr zur Bombe entweichen läßt, sondern zunächst in einer Düse im Innern der Bombe auf Atmosphärendruck entspannt. Dann nützt man nämlich noch den Anteil des Joule-Thomson-Effektes aus, der bei der Entspannung vom jeweiligen Druck auf Atmosphärendruck auftritt. In Fig. 2 ist eine derartige Anordnung skizziert. Die Bombe $B$ steht einmal durch das Rohr $R$ direkt mit dem

[1]) F. Simon, ZS. f. d. ges. Kälteind. **39**, 89, 1932. Eine ausführliche Beschreibung erfolgt demnäscht in den „Naturwissenschaften".

[2]) Diese Angaben sind recht weitgehend unabhängig von der Konstruktion des einzelnen Apparates, da die Wärmekapazitäten der festen Apparatteile nur eine verschwindende Rolle spielen.

Außenraum in Verbindung, das andere Mal über die Düse $D$ nach Passieren einer Austauschspirale über das Rohr $Q$. Man wird die Entspannung also so leiten, daß das Helium zunächst durch das Rohr $R$ herausgelassen wird und dann durch $Q$ von einem solchen Druck an, bei dem der integrale Joule-Thomson-Effekt zwischen dem jeweiligen Druck und dem einer Atmosphäre ein negatives Vorzeichen erreicht. Auf diese Weise steigen die Verflüssigungsgrade beträchtlich, z. B. findet man bei 15° Ausgangstemperatur und 60 Atm. Ausgangsdruck einen Füllungsgrad von 20%, gegenüber dem von

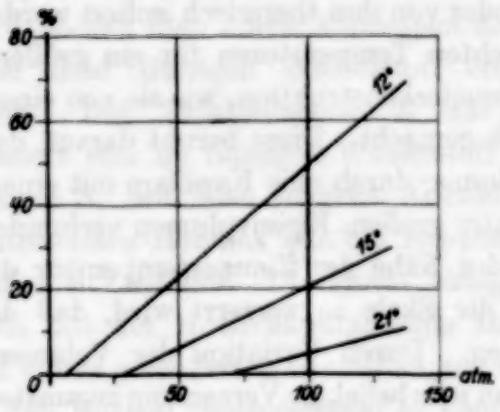



Fig. 1. Füllungsgrad bei verschiedenen Ausgangsdrucken und -temperaturen.

Fig. 2. Anordnung mit innerer Düse.

10% ohne Düse. Nähere Angaben hierüber sollen demnächst an anderer Stelle gemacht werden, da sie hier für das weitere nicht von wesentlichem Interesse sind.

Das eben kurz skizzierte Verfahren eignet sich aus folgenden Gründen besonders für Demonstrationszwecke:

1. Die benötigten Apparaturen sind sehr einfach und ohne wesentliche Kosten herzustellen.

2. Es werden nur ganz geringe Heliummengen benötigt. Für einen Versuch von 1 Stunde genügen etwa 20 Liter gasförmiges Helium (unter Normalbedingungen), auf dessen Wiedergewinnung man bei dem heutigen Heliumpreis sogar verzichten kann. Ein besonderer Kompressor ist nicht notwendig, man entnimmt vielmehr das verwendete Helium einer Bombe, wie sie heute mit etwa 125 Atm Druck gefüllt erhältlich sind.

3. An die Reinheit des Heliums werden keine besonderen Anforderungen gestellt, weil bei direkter Entspannung durch das Zuführungsrohr überhaupt keine Düsen vorhanden sind, die zufrieren könnten. Aus diesem Grunde ist es bei dem geringen in Demonstrationsapparaten benötigten Mengen flüssigen Heliums empfehlenswerter, auf den größeren Ausnutzungskoeffizienten bei Zuhilfenahme einer inneren Düse zu verzichten. Wir sind daher nach anfänglicher Benutzung der letzterwähnten Anordnung für Demonstrationszwecke zu der Anordnung ohne Düse übergegangen.

Im folgenden wollen wir kurz einen Demonstrationsapparat nach diesem Prinzip beschreiben:

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer kleinen Bombe von etwa 20 ccm Inhalt, die mit einem umgebenden Bad flüssigen Wasserstoffs nach Belieben in Wärmeaustausch gesetzt oder von ihm thermisch isoliert werden kann. Zur Demonstration der erreichten Temperaturen für ein größeres Auditorium wird von einer Gasthermometerkonstruktion, wie sie von einem von uns angegeben wurde[1]), Gebrauch gemacht. Diese beruht darauf, daß ein relativ kleines Gasthermometervolumen durch eine Kapillare mit einem normalen Federvakuummeter von relativ großem Eigenvolumen verbunden ist. Dadurch wird erreicht, daß in der Nähe der Zimmertemperatur die Empfindlichkeit sehr gering ist und die Skale so verzerrt wird, daß die tiefen Temperaturen bevorzugt werden. Durch Variation der Volumenverhältnisse der beiden Räume kann man jede beliebige Verzerrung zugunsten der tiefen Temperaturen erreichen. Zur Anzeige benutzt man am besten ein normales Vakuummeter von etwa 20 cm Durchmesser. Durch eine einfache Rechnung kann man nach Eichung bei zwei Temperaturen die ganze Temperaturskale angeben, die man dann — für das Auditorium sichtbar — auf das Vakuummeter aufträgt. Wir wählten die Verhältnisse so, daß der Siedepunkt des Heliums bei etwa der halben Skalenteilung erreicht wird. Im folgenden sind die Einzelheiten der Apparatur angegeben (Fig. 3):

Der Hauptteil, die Bombe $B$ zur Aufnahme des komprimierten Heliums, ist ein Kupfergefäß von 1,8 cm Durchmesser, 8 cm Länge und 2 mm Wandstärke; es steht durch ein Neusilberrohr $R$ von 0,9 mm Außendurchmesser und 0,15 mm Wandstärke mit dem Außenraum in Verbindung. Das Gasthermometervolumen wird dadurch geschaffen, daß man um das Gefäß $B$ in engem Abstande eine Kupferhülse $K$ von 0,15 mm Stärke in der in der Figur ersichtlichen Weise legt. Der Gasthermometerraum dient zugleich

[1]) Beschrieben bei K. Mendelssohn, ZS. f. Phys. **73**, 482, 1931.

zur Aufnahme von um $B$ gewickelten Spulen aus Blei- oder Zinndraht, an denen man die Erscheinungen der Supraleitfähigkeit demonstrieren kann. Die Zuführungsdrähte der Spulen gehen durch das gleiche Neusilberrohr $P$ von 0,15 mm innerem Durchmesser nach außen, das auch die Verbindung des Gasthermometervolumens mit dem Anzeigevakuummeter bewerkstelligt. Die ganze Einrichtung ist von einem Mantel $G$ umgeben, der Zwischenraum $Z$ kann durch das Neusilberrohr $V$ entweder mit Helium zum Temperaturausgleich gefüllt oder evakuiert werden. Der Apparat befindet sich in einem Dewargefäß mit flüssigem Wasserstoff, das mit Hilfe einer Kappe $A$ und Gummimanschetten verschlossen wird, so daß man durch Abpumpen den Druck über dem flüssigen Wasserstoff erniedrigen kann. Das Zuführungsrohr $R$ zur Bombe passiert eine im flüssigen Wasserstoff liegende Spirale $S$, um eine schnelle Abkühlung des eintretenden Heliums auf die Temperatur des Bades zu erreichen. Die ganze Anlage bringt man mit der Hochvakuumpumpe am besten auf einem gesonderten Gestell an, um sie leicht in den Hörsaal transportieren zu können.

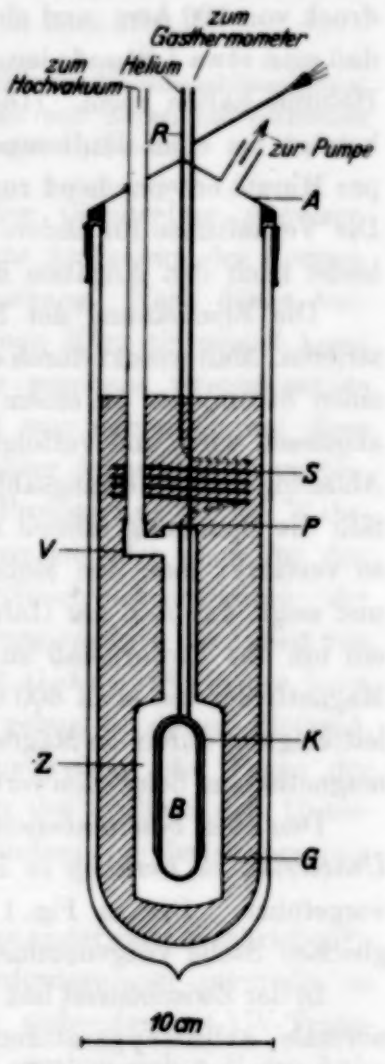


Fig. 3. Querschnitt durch den Apparat.

*Beschreibung eines Versuches.* Ein Versuch geht folgendermaßen vonstatten: Man verbindet die Bombe $B$ durch das Rohr $R$ mit einer Heliumvorratsflasche von etwa 50 bis 100 Atm. Druck. Dabei ist $Z$ mit Helium von einigen Millimetern Druck gefüllt, um die in $B$ auftretende Kompressionswärme an das Bad abzuleiten. Nun wird der Apparat zunächst mit flüssiger Luft, dann mit flüssigem Wasserstoff gekühlt und die Temperatur des Bades durch Abpumpen bis möglichst zum Tripelpunkt (14° abs.) erniedrigt (Zeitdauer vom Untersetzen der flüssigen Luft bis Erreichung der Tripelpunktstemperatur etwa $^3/_4$ bis 1 Stunde). Jetzt wird $Z$ mit Hilfe der Hochvakuumpumpe evakuiert und nun nach Abschaltung der Heliumvorratsbombe das in $B$ befindliche Helium herausgelassen. Den Druckabfall verfolgt man an einem an der Leitung angebrachten Manometer. Während dieser Entspannung, die man auf etwa 1 bis 2 Minuten verteilt, liest man

am Gasthermometer die jeweiligen Temperaturen ab. Durch Ansetzen einer Pumpe an das Rohr $R$ kann man nun weiter die Temperatur des flüssigen Heliums noch leicht unter $2^0$ abs. senken.

Bei dem beschriebenen Apparat verflüssigte sich bei einem Ausgangsdruck von 100 Atm. und einer Ausgangstemperatur von $15^0$ so viel Helium, daß man etwa 1 Stunde lang den Apparat im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums halten kann. (Die Verdampfung durch Wärmezufuhr von außen beträgt bei einer Badtemperatur von $15^0$ etwa 0,07 ccm flüssiges Helium pro Minute entsprechend rund 70 ccm Heliumgas von Normalbedingungen.) Die Verhältnisse für andere Anfangsdrucke und -temperaturen lassen sich leicht nach den Angaben der Fig. 1 errechnen.

Die Erscheinung der Supraleitfähigkeit läßt sich nun leicht demonstrieren. Man schickt durch die eingebaute Spule aus supraleitendem Material einen Strom, der an einem Demonstrationsamperemeter vom Auditorium abgelesen wird, und verfolgt an einem Spiegelgalvanometer mit objektiver Ablesung den Spannungsabfall an den Drähten. Bei der Sprungtemperatur fällt die Spannung schnell auf den Wert Null herab. Ist dies geschehen, so verstärkt man den Meßstrom etwa auf den 10- oder 100fachen Wert und zeigt, daß sich der Galvanometerausschlag dabei nicht ändert. Durch ein um das Dewargefäß zu legendes Solenoid kann man weiterhin leicht Magnetfelder bis etwa 600 Gauß erzeugen und die Aufhebung der Supraleitfähigkeit durch ein Magnetfeld, ferner die Temperaturabhängigkeit dieses magnetischen Schwellenwertes zeigen.

Den eben beschriebenen Apparat haben wir im *Chemischen Institut der Universität zu Berkeley* in Kalifornien gebaut und ihn dort im März 1932 vorgeführt. Die in Fig. 1 wiedergegebenen Messungen wurden an der gleichen Stelle vorgenommen.

In der Zwischenzeit hat der eine von uns mit seinen Mitarbeitern sowohl normale Arbeitsapparaturen, als auch Demonstrationsapparaturen nach diesem Verfahren weiter ausgebaut, worauf demnächst an anderer Stelle eingegangen werden soll[1]). Hier sei nur erwähnt, daß wir inzwischen eine Apparatur gebaut haben, die — unter Zwischenschaltung einer Wasserstoffstufe — von der Temperatur der flüssigen Luft ausgehend Heliumtemperaturen zu erreichen gestattet.

[1]) Siehe z. B. Vortrag auf der Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Breslau im Januar 1933 (Phys. ZS. **34**, 232, 1933), wo auch Versuche mit Dauerströmen beschrieben werden.

# Reichweite von Atomtrümmern bei niedriger Spannung.

Von **R. Döpel** in Würzburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. März 1933.)

Li und Bor werden in einem normalen Kanalstrahlrohr (ohne Nachbeschleunigung) zertrümmert. Die Reichweiten bei 40 kV stimmen mit denen bei mehreren hundert Kilovolt innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Durch die bahnbrechenden Ergebnisse der Cambridger Atomzertrümmerungsversuche erfuhr die wellentheoretische Auffassung des Korpuskularstoßes eine glänzende empirische Sanktionierung. Nach dieser Auffassung ist dem Eindringen eines Protons in einen Kern prinzipiell keine Geschwindigkeitsgrenze gesetzt. Die praktisch gegebene Grenze müßte eine Apparatureigenschaft sein. Nächstes Ziel war daher, einmal diese Folgerung der Gamovschen Theorie mit geeigneter Apparatur zu prüfen, und ferner zu untersuchen, ob die Energie des Protons nur für die Wahrscheinlichkeit seines Eindringens von Bedeutung ist oder auch für den Verlauf der erfolgenden Zertrümmerung[1]) (Reichweitenmessung der Trümmer). Während der vorliegenden Untersuchung erschien die Arbeit von Rausch v. Traubenberg, A. Eckhardt und R. Gebauer[2]), in der jenes erstgenannte Ziel für Lithium erreicht wurde. Es gelang bei diesem Element, Atomzertrümmerung bis 13 kV herunter nachzuweisen; die Frage der Reichweite wurde zunächst offen gelassen. In der vorliegenden Untersuchung wurde die zweite Frage geprüft und außerdem eine Zertrümmerung von Bor bis zu 30 kV herunter erreicht.

*Apparatur.* Das Kanalstrahlrohr wurde bereits anderweits beschrieben[3]). Es wurde den jetzt erforderlichen höheren Anforderungen angepaßt, so daß es die volle Leistung des zur Verfügung stehenden 4,4 kW-Transformators aushielt. Bei 60 kV Röhrenspannung ergaben sich z. B. im Auffänger Protonenströme bis zu 1 Milliamp., wozu noch mindestens die gleiche Stromstärke der neutralen Teilchen kommt; also $n \cdot 10^{16}$ Teilchen pro Sekunde. Indessen erwiesen sich diese Extremströme zum Teil als unnötig, zum Teil infolge der starken Röntgenstrahlung als hinderlich, so daß während der Beobachtung die Leistungsfähigkeit des Rohres nicht voll beansprucht wurde. Die Einrichtung des Beobachtungsraumes ist aus der

---

[1]) S. Gamov, ZS. f. Phys. **52**, 510, 1929.

[2]) H. Rausch v. Traubenberg, A. Eckardt u. R. Gebauer, Naturwissensch. **21**, 26, 1933.

[3]) R. Döpel, Ann. d. Phys. **16**, 1, 1933.

Skizze ersichtlich. Der Kanalstrahl wurde nur im Entladungsrohr beschleunigt und fiel auf das Messingprisma $T$. Die eine Seite dieses drehbaren Objektträgers war mit metallischem Li belegt (natürlich mit $Li_2O$ überzogen), die andere blieb für Kontrollzwecke frei oder trug ein anderes Element (Bor, Al). Obgleich der Objektträger wassergekühlt war, verdampfte das Li unter der Einwirkung des Kanalstrahls in ziemlich kurzer Zeit. 1,5 cm von $T$ entfernt befand sich ein Folienfenster $F$ (2 cm²), durch das die Trümmer ins Freie gelangten. Als Folie wurde Cellophan[1]) oder Al verwendet. Das Luftäquivalent aller benutzten Folien wurde mit Hilfe eines Po-Präparates bestimmt. In das Ansatzrohr des Fensters konnte ein Leuchtschirm $S$ mit Lupenbeobachtung $L$ eingeschoben werden. Der Leuchtschirm leuchtet leider bereits unter dem Einfluß der vom Entladungsraum durch den Kanal in den Beleuchtungsraum eindringenden Röntgenstrahlen, die am Objektträger zerstreut wurden. Bei den hellen Szintillationen der großen Li-Reichweiten machte das nichts aus, bei den kleineren Reichweiten wurden Schirm und Lupe immer wieder herausgenommen und die Beobachtungsmöglichkeiten an einem entsprechend abgeschirmten Thoriumoxydpräparat kontrolliert. Bei Bor (metallisch) wurde gelegentlich auch der Leuchtschirm als Vakuumabschluß benutzt; er war dann durch vier Lagen dünner Al-Folien geschützt (Gesamtluftäquivalent 3 mm). Die Reichweitenmessung bzw. Schätzung geschah durch Szintillationsbeobachtung bei verschiedenen Leuchtschirmstellungen in freier Luft oder durch Zwischenschaltung von Al-Folien bekannter Luftäquivalente (zum Teil Kontrolle durch andere Beobachter). Die Strommessung geschah mittels Auffänger; die so erhaltenen Protonenzahlen wurden je nach der Spannung mit einem Faktor zwischen 4 und 11 multipliziert, um die Gesamtteilchenzahl zu bekommen.

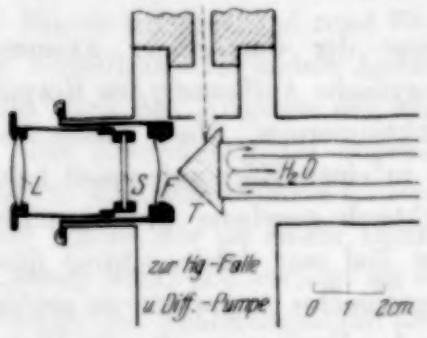


Fig. 1.

*Ergebnis.* 1. Lithium, a) Ausbeute. Bei 40 kV Protonenspannung (~ 70 kV Röhrenspannung) waren die Teilchen nur noch bei verringertem Protonenstrom zählbar. Bei 10 $kV_{eff}$ wurde die Beobachtung mit einem

[1]) Der Firma Kalle & Co. A. G. Wiesbaden, verdanke ich ein besonders dünnes Cellophan, Dicke ~ 0,01 mm; mit diesem Cellophan ließ sich ein 2 cm² großes Kreisfenster gegen Atmosphärendruck abschließen; das Luftäquivalent der Folie betrug dabei nur ~ 1,7 cm.

Teilchen pro Minute unsicher. Gesichert ist nur die Größenordnung der Ausbeute. Die Zahl der Trümmer (Isotropie vorausgesetzt), die von einem Proton erzeugt werden, beträgt bei

| 10 | 20 | 30 | 40 kV Protonenspannung. |
|---|---|---|---|
| $10^{-16}$ | $10^{-15}$ | $10^{-14}$ | $10^{-13}$ |

*Reichweite.* Eine sehr leicht meßbare Gruppe von $\sim 8$ cm; eine zweite, die sich dadurch bemerkbar machte, daß sich die Szintillationen ungefähr verdoppelten, wenn das Luftäquivalent der Folien von 2 auf 1 cm verringert wurde; die zweite Gruppe ist natürlich nicht *so* sicher bestimmbar wie die erste.

*Bor.* Hier ist die Beobachtung schwieriger. Szintillationen treten auf bei Spannung über 30 $kV_{eff}$ (Ausbeute $\sim 10^{-15}$) und bei Luftäquivalent unter 3 cm. Verringerung des Luftäquivalents auf $\sim 3$ mm läßt zahlreiche schwache Szintillationen hervortreten. Ihre Lichtschwäche erfordert jedoch für eine genaue Bestimmung eine bessere Beobachtungsmethode, die nun eingerichtet werden soll.

Versuche mit Aluminium verliefen bis 45 kV negativ.

Cockeroft und Walton haben vor einiger Zeit bei fünf- bis zehnmal höherer Spannung bei Li und Bor je zwei Hauptreichweitengruppen festgestellt. Trotz der bei geringen Teilchenzahlen zunächst unvermeidlichen Ungenauigkeit muß man wohl die dort und hier festgestellten Reichweitengruppen für identisch halten.

*Die Energie der Protonen ist also nur für eine Wahrscheinlichkeit des Eindringens in den Kern maßgebend. Der Verlauf des dadurch erfolgenden Kernzerfalls ist von der Protonenenergie unabhängig.*

Herrn Prof. Harms, in dessen Institut die Untersuchung ausgeführt wurde, habe ich freundlichst zu danken für die Überlassung von Institutsmitteln und für teilweise Kontrolle der subjektiven Beobachtungen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich freundlichst für die Unterstützung, die sie mir für Atomzertrümmerungsuntersuchungen zuteil werden ließ.

*Würzburg*, Physikalisches Institut der Universität, 27. Februar 1933.

# Über eine Möglichkeit zur Erreichung beliebig tiefer Temperaturen.

Von **F. Simon** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Februar 1933.)

**Zunächst wird das von Debye und Giauque vorgeschlagene Verfahren zur Erzeugung extrem tiefer Temperaturen durch adiabatische Entmagnetisierung gewisser paramagnetischer Substanzen besprochen und seine voraussichtliche Grenze auf Grund neuer Messungen diskutiert. Dann wird auf die Möglichkeit hingewiesen, durch adiabatische Ausdehnung kondensierter Substanzen erhebliche Temperaturerniedrigungen zu erzielen. Als Arbeitsmedium für dieses Verfahren wird das flüssige Helium vorgeschlagen und eine Anordnung skizziert, die im kontinuierlichen Betrieb eine Hintereinanderschaltung beliebig vieler Entspannungsprozesse gestattet.**

Durch Erniedrigung des Dampfdruckes über flüssigem Helium kann man mit normalen Hilfsmitteln die Temperatur auf etwa 1,2 bis 1,3° abs. senken ($p = 1$ mm). Unter Verwendung außerordentlich umfangreicher und kostspieliger Apparaturen gelang es kürzlich Keesom[1]), etwa 0,7° abs. zu erreichen ($p = 0{,}0032$ mm). Ein weiteres Verfolgen dieses Weges erscheint nicht aussichtsreich, da der Aufwand entsprechend dem exponentiellen Fallen des Dampfdruckes wachsen müßte.

Für eine wesentliche weitere Senkung der Temperaturen besteht aber ein erhebliches Interesse. Zunächst einmal ist es ja nicht von der Hand zu weisen, daß dort noch weitere unvorhergesehene Erscheinungen — etwa wie die Supraleitfähigkeit — auftreten könnten. Dann aber kann man schon jetzt mit Sicherheit voraussagen, daß in einem Temperaturgebiet der Größenordnung $^1/_{10}$ bis $^1/_{1000}$ Grad sich die durch die verschiedenen Kerndrallorientierungen bedingten Energieunterschiede bemerkbar machen werden[2]), deren Bestimmung von wesentlichem Interesse nicht nur für die Theorie des festen Körpers wäre.

Vor einigen Jahren haben nun unabhängig voneinander Debye[3]) und Giauque[4]) einen Weg zur Erreichung extrem tiefer Temperaturen vorgeschlagen. Insbesondere Giauque[5]) hat sich nicht nur vom theoreti-

[1]) W. H. Keesom, Leidener Comm. Nr. 219a.

[2]) Siehe z. B. W. Schottky, H. Ulich u. C. Wagner, Thermodynamik. Berlin 1929. S. 246 bzw. F. Simon, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **9**, 261, 1930.

[3]) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1154, 1926.

[4]) W. F. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1864, 1870, 1927.

[5]) W. F. Giauque u. C. W. Clark, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3135, 1932.

schen Standpunkt mit der Ausarbeitung des Verfahrens beschäftigt, sondern beabsichtigt auch, es wirklich auszuführen. Der Gedanke ist dabei, kurz gesagt, folgender: Durch Veränderung der Magnetisierung einer Substanz verändert man auch ihre Entropie (molekularkinetisch gesprochen: man verändert den Ordnungsgrad bezüglich der Dipolorientierungen durch Anlegung des Feldes und damit den Anteil der Entropie, der von dieser Ordnung bzw. Unordnung herrührt). Schwächt man also das Feld, so daß die Unordnung der Dipole zunimmt, so muß bei adiabatischer Leitung des Prozesses der der thermischen Bewegung entsprechende Anteil der Entropie kleiner werden, also die Temperatur fallen.

Nun besteht im allgemeinen bei tiefen Temperaturen nicht mehr die Möglichkeit, durch äußere Felder die Entropie wesentlich zu verändern, da sich infolge von Wechselwirkungskräften die Dipole schon von selbst geordnet haben (Nernstscher Wärmesatz: am abs. Nullpunkt gehen alle Prozesse ohne Entropieänderung vor sich. Molekularkinetisch: am abs. Nullpunkt befinden sich alle Substanzen in einem Zustande völliger Ordnung). Nach den Leidener Messungen aber gibt es eine Gruppe von Substanzen — ein typischer Vertreter ist das Gadoliniumsulfat[1]) —, bei denen die zur Ordnung treibenden Wechselwirkungskräfte sehr klein sind; sie gehorchen nämlich noch bis zu der bisher tiefsten Meßtemperatur (1,3° abs.) dem Curie-Langevinschen Gesetz. Dieses Gesetz läßt sich unter der Annahme ableiten, daß die verschiedenen Orientierungen der magnetischen Dipole völlig gleichberechtigt sind, daß also gar keine Wechselwirkungskräfte bestehen. Ohne Feld würde demnach bezüglich dieser Richtungen eine statistische Verteilung herrschen. In einem solchen Falle könnte man also noch bei den tiefsten Temperaturen starke Änderungen der Entropie durch ein äußeres Feld bewirken und — die Gültigkeit des Curie-Langevinschen Gesetzes bis zum abs. Nullpunkt vorausgesetzt — diesen, wie sich leicht zeigen läßt, sogar erreichen. Ein derartiges auch am abs. Nullpunkt nicht im Zustande der Ordnung befindliches System würde ja dem Nernstschen Wärmesatz (Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes) widersprechen.

Der Gedanke von Debye und Giauque war nun der folgende: Wenn noch bei 1,3° das Curie-Langevinsche Gesetz weitgehend befolgt wird, dann muß man zum mindesten noch weit entfernt von dem Temperaturgebiet sein, in dem die hier sehr schwachen Wechselwirkungskräfte von sich aus zu einer Ordnung führen, und es müssen sich daher mit Hilfe des

[1]) H. R. Woltjer u. H. Kamerlingh Onnes, Leidener Comm. Nr. 167c.

magnetokalorischen Effektes noch sehr wesentliche Temperaturerniedrigungen erzielen lassen.

Nun gibt es aber ein viel empfindlicheres Kriterium dafür, ob bereits das Einsetzen einer Ordnung stattfindet, als die Messung der Suszeptibilität und ihr Vergleich mit dem Curie-Langevinschen Gesetz. In dem Temperaturgebiet nämlich, in dem der Ordnungszustand einer Substanz temperaturabhängig ist, muß eine starke Anomalie der spezifischen Wärme auftreten. Die spezifische Wärme wird dadurch erhöht sein, daß bei der Erwärmung Arbeit gegen die zur Ordnung treibenden Kräfte geleistet werden muß[1]).

Messungen von Kürti an Gadoliniumsulfat, über die an anderer Stelle berichtet werden wird[2]), haben nun gezeigt, daß die spezifische Wärme nach einem normalen Abfall bei etwa 7° abs. anfängt, Abweichungen nach größeren Werten aufzuweisen und schließlich in einen sehr steilen Anstieg übergeht. So ist z. B. bei 4° abs. schon der vierfache Wert des normalen erreicht, bei 3° der 14fache, bei 2° der 100fache und bei 1,6° der 500fache. Wir haben hier also die Ausläufer einer Anomalie vor uns, die uns besagt, daß in diesem Temperaturgebiet bereits der Übergang zur Ordnung auf Grund der Wechselwirkungskräfte einsetzt.

Eine genauere Untersuchung zeigt, daß bis zu 1,6° abs. herab erst etwa 3% des von der Unordnung der magnetischen Dipole herrührenden Entropieanteiles von $R \ln 8$ verschwunden sind, d. h. am magnetokalorischen Effekt ist eine wesentliche Abweichung von dem der Curie-Langevinschen Formel entsprechenden Wert noch nicht zu bemerken. Die spezifische Wärme ist aber bereits so hoch, daß die Abkühlungseffekte nur einen Bruchteil der früher berechneten[3]) betragen. Es wird also zwar möglich sein, Temperaturerniedrigungen zu erzielen, und bei Verwendung sehr starker Felder sogar beträchtliche, mir scheint aber die praktische Grenze des Verfahrens — zum mindesten bei Verwendung des Gadoliniumsulfates — doch günstigstenfalls bei 0,1° abs. zu liegen[4]).

Im folgenden möchte ich nun über eine andere Möglichkeit zur Erreichung extrem tiefer Temperaturen, die ich zuerst im Januar 1932 an

---

[1]) Über die Form solcher Anomalien siehe W. Schottky, Phys. ZS. **23**, 448, 1922. Beispiele dafür F. Simon, Ber. Berl. Akad. 1926, S. 477, Nr. 33.

[2]) Als vorläufige Mitteilung vorgetragen auf dem Kältekongreß in Buenos Aires 1932; siehe N. Kürti u. F. Simon, ferner Die Naturwissensch. **21**, 178, 1933.

[3]) W. F. Giauque u. C. W. Clark, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3135, 1932.

[4]) Siehe N. Kürti u. F. Simon, Die Naturwissensch. **21**, 178, 1933.

der Universität Berkeley vorgetragen habe, berichten, nachdem jetzt Vorversuche eine experimentelle Ausführungsmöglichkeit ergeben haben. Der Gedanke dieses Verfahrens ist folgender: Durch Veränderung des Volumens eines festen Körpers, den wir uns hier der Einfachheit halber als einatomig regulär denken, wird die Schwingungszahl der Atome und damit die charakteristische Temperatur nach Debye ($\Theta$) verändert. Die Größe dieser Veränderung

$$-\frac{\mathrm{d}\ln\Theta}{\mathrm{d}\ln v}=\gamma$$

ist aus der Grüneisenschen Theorie[1]) der Zustandsgleichung der festen Körper bekannt und spielt dort eine wichtige Rolle. $\gamma$ hat durchschnittlich etwa den Betrag von 2. Die Entropie ist nun in einem derartigen festen Körper lediglich eine Funktion von $\frac{\Theta}{T}$. Ändert man also das Volumen adiabatisch, dann muß $\frac{\Theta}{T}$ konstant bleiben, also $T$ sich ebenso ändern wie $\Theta$. Für die Temperaturänderung mit dem Volumen bei konstanter Entropie ergibt sich daher

$$-\left(\frac{\partial\ln T}{\partial\ln v}\right)_s=\gamma\sim 2.$$

Diese Formel gilt bei *allen* Temperaturen, sowohl im Dulong-Petitschen Gebiet, wie auch im Gebiet des Abfalles der spezifischen Wärme bis zu den tiefsten Temperaturen[2]).

---

[1]) Siehe z. B. E. Grüneisen, Zustand des festen Körpers, Handb. d. Phys. X, S. 23ff.

[2]) Man würde also bei adiabatischen Volumenänderungen von einem Quantenabfall der spezifischen Wärme überhaupt nichts merken, solange man außer dem Volumen nur Temperaturen (und keine Drucke) mißt. Das gleiche gilt übrigens auch für Gase. Die analoge Formel für ein einatomiges Gas $-\left(\frac{\partial\ln T}{\partial\ln v}\right)_s=\frac{2}{3}$ bleibt auch im Gebiet der Gasentartung gültig. Dies ergibt sich unabhängig von der speziellen Theorie der Entartung aus der Gültigkeit des Virialsatzes wie folgt: Für $-\left(\frac{\partial\ln T}{\partial\ln v}\right)_s$ kann man nach einer rein thermodynamischen Umformung setzen $\frac{v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{C_v}$. Durch Einführung von $pV=\frac{2}{3}E$ (Folgerung aus dem Virialsatz bei Fehlen von Kräften zwischen den Atomen) folgt $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v=\frac{2C_v}{3v}$ und damit $-\left(\frac{\partial\ln T}{\partial\ln v}\right)_s=\frac{2}{3}$, ohne Benutzung einer Zustandsgleichung unter der einzigen Annahme, daß Kräfte auf die Atome nur von der Wand ausgeübt werden.

Verkleinert man also das Volumen eines festen Körpers um 1%, so hat das eine Temperaturerhöhung von etwa 2% zur Folge, bei Vergrößerung des Volumens tritt die entsprechende Abkühlung ein. Die normalen Kompressibilitäten liegen nun zwischen etwa $10^{-5}$ und $10^{-6}$ Atm.$^{-1}$, d. h. um eine Temperaturveränderung von nur 2% zu erzielen, muß man schon Drucke von 1000 bis 10000 Atm. anwenden. Ganz anders werden aber die Verhältnisse, wenn man zu den niedrig siedenden Substanzen übergeht. Diese haben infolge der geringen Bindungskräfte eine sehr hohe Kompressibilität, und man kann mit relativ kleinen Drucken große Volumen- und damit Temperaturänderungen erzielen.

So genügt beispielsweise beim festen Helium[1]) schon eine Druckerhöhung von 7 Atm., um sein Volumen um 1% zu verkleinern. Außerdem kommt bei den niedrig siedenden Substanzen, insbesondere bei den kondensierten Edelgasen noch hinzu, daß die Werte von $\gamma$ wesentlich höher zu liegen scheinen[2]), für Argon wurde beispielsweise 4,5 gefunden. Hier würde man also sehr beträchtliche Temperaturerniedrigungen mit relativ kleinen Drucken erzeugen können.

Der experimentellen Ausführung eines solchen Verfahrens würden sich aber beträchtliche Schwierigkeiten in den Weg stellen. Eine Volumenänderung an einem festen Körper kann ja in diesem Temperaturgebiet nur so bewerkstelligt werden, daß die Substanz in einem elastischen Gehäuse eingeschlossen und dann dessen *Form* verändert wird. Dabei würden sich Reibungen innerhalb der Arbeitssubstanz schwer vermeiden lassen, die dann natürlich Wärmeentwicklung bedeuten. Weiterhin würde die Hintereinanderschaltung mehrerer Entspannungsprozesse, die zur Erreichung sehr tiefer Temperaturen notwendig wäre, zwar nicht unmöglich, aber doch recht unbequem sein.

Nun wissen wir durch die Untersuchungen von Keesom[3]), daß das Helium keinen Tripelpunkt besitzt. Schmelzkurve und Dampfdruckkurve schneiden sich nicht, der Schmelzdruck wird vielmehr temperaturunabhängig bei einem Druck von etwa 25 Atm. Helium unter einem kleineren Druck als 25 Atm. ist also bei allen Temperaturen flüssig. Das thermische Verhalten des flüssigen Heliums, das sich hier schon in einem weitgehend geordneten Zustande befinden muß[4]), dürfte sich von dem eines festen Körpers nicht

[1]) Nach Messungen von R. Kaischew. Siehe Anm. 1, Seite 795.
[2]) F. Simon u. C. v. Simson, ZS. f. Phys. **25**, 160, 1924; F. Simon u. F. Kippert, ZS. f. phys. Chem. **135**, 113, 1928.
[3]) W. H. Keesom, Leidener Comm. Nr. 184b.
[4]) F. Simon, ZS. f. Phys. **41**, 806, 1927; Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. IX, S. 235, 1930.

sehr wesentlich unterscheiden. Es lag daher nahe, an die Verwendung des flüssigen Heliums für die oben besprochenen Zwecke zu denken, da die obenerwähnten Schwierigkeiten bei einer Flüssigkeit natürlich fortfallen.

Messungen, die daraufhin auf meine Veranlassung von R. Kaischew[1]) kürzlich ausgeführt wurden, haben nun in der Tat die Eignung des flüssigen Heliums für diese Zwecke erwiesen. Man kann beispielsweise durch Veränderung des Volumens des flüssigen Heliums von 4,7 cm³ (130 Atm.) auf 7,0 cm³ (1 Atm.) die Temperatur (ohne Verdampfung) von 4,6° abs. auf 2,4° abs. senken. Der Wert von $\gamma$ nimmt mit fallender Temperatur in der Nähe der inneren Umlagerung[2]) des Heliums bei 2,3° abs. zunächst — wie leicht verständlich — ab, um bei tieferen Temperaturen wieder anzusteigen. In dem tiefsten Temperaturgebiet, das uns hier natürlich allein interessiert, steht nun allerdings nicht mehr eine so starke Volumenspanne wie im obigen Beispiel zur Arbeitsleistung zur Verfügung, da ja das Helium über 25 Atm. aus kristallisiert. Verändert man das Volumen in den maximalen dort möglichen Grenzen, also zwischen 25 und 0 Atm., so wird man bei jedem solchen Akt die Temperatur um durchschnittlich etwa 30% senken können. Ein solcher einmaliger Prozeß ist technisch leicht durchführbar, man muß nur das komprimierte Helium so aus seinem Behälter entweichen lassen, daß kein Druckgefälle im Gebiet der tiefen Temperaturen auftritt.

Um die Temperatur aber wesentlich zu senken, ist es notwendig, eine Reihe solcher Entspannungsprozesse hintereinander zu schalten. Dies läßt sich auf verschiedene Weise durchführen. Als ein Beispiel sei der folgende Weg beschrieben, zu dessen Realisierung eine Kompressionseinrichtung benötigt wird, die auch bei den tiefsten Temperaturen arbeitsfähig bleibt. Eine derartige Einrichtung ist — wie ich früher gezeigt habe[3]) — unter Verwendung gewellter elastischer Metallrohre herstellbar. Mit solchen gewellten Metallrohren lassen sich Volumenänderungen bei jeder Temperatur durchführen, solange man nur unterhalb der Elastizitätsgrenze bleibt, und man kann unter Verwendung von ebenfalls in elastischen Metallrohren abgedichteten Ventilen Arbeitsmaschinen bauen, die zur Kompression oder Leistung äußerer Arbeit zu verwenden sind.

Eine derartige Anlage ist in Fig. 1 ganz schematisch skizziert. In einem Bade flüssigen Heliums (*H*), dessen Temperatur durch Abpumpen

[1]) Erscheint demnächst in ZS. f. phys. Chem.

[2]) W. H. Keesom u. M. Wolfke, Comm. Leiden Nr. 190b; W. H. Keesom u. K. Clusius, ebenda Nr. 216b, 219e; W. H. Keesom u. A. P. Keesom, ebenda Nr. 221d.

[3]) F. Simon, D. R.-P. Nr. 508233 (1928).

auf etwa 1,3 bis 1,5° abs. gehalten wird, befindet sich eine Kompressionseinrichtung[1]) ($K_1$) der erwähnten Art, die von außen (in der Figur nicht gezeichnet) betätigt wird. An das Bad schließt sich ein hochevakuierter Behälter ($B$) an, in dem sich eine analog gebaute Kompressionseinrichtung ($K_2$) befindet (Einrichtung zum Abgeben der Arbeit nach außen nicht gezeichnet). Das Arbeitsmedium für die Anlage ist flüssiges Helium. Es wird in $K_1$ ohne Druck angesaugt und auf 25 Atm. komprimiert, gelangt von dort im Hochdruckrohr ($D$) zu $K_2$, wird dort unter Leistung äußerer Arbeit entspannt und läuft im Niederdruckrohr wieder zu $K_1$. Hochdruckrohr und Niederdruckrohr sind nun zum Gegenströmer ($S$) vereinigt. Das in $K_2$ abgekühlte flüssige Helium kühlt also das neu hinzuströmende unter Druck befindliche Helium vor, so daß die Temperatur dauernd sinkt[2]). Die erreichte Endtemperatur wird außer von den thermischen Eigenschaften des flüssigen Heliums von den Wärmemengen abhängen, deren Eindringen durch die notwendigen Rohrleitungen und Übertragungseinrichtungen für die Arbeitsleistung sich zwar nicht vermeiden, aber durch entsprechende Dimensionierung in beliebigen Grenzen halten läßt.

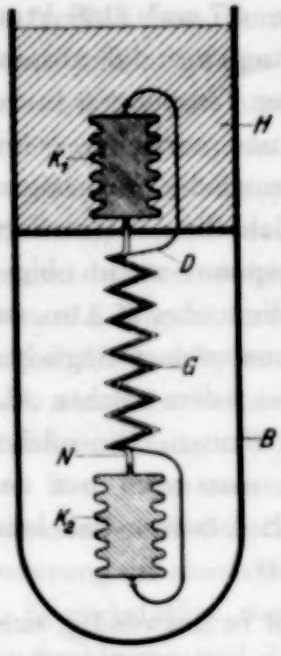


Fig. 1.
Schematische Skizze der Anlage.

Es wäre denkbar, daß das Helium bei weiterem Fallen der Temperatur in einen Zustand übergeht, der eine Benutzung für den obigen Prozeß ausschließt (z. B. zu große Zähigkeit). Bisher liegen aber noch keine Anzeichen dafür vor, und es erscheint mir auch nicht sehr wahrscheinlich. Die thermische Energie spielt nämlich in diesem Falle gegenüber der Nullpunktsenergie[3]) eine so geringe Rolle, daß ein Verschwinden der ersteren den gesamten Energie-

[1]) Es sei betont, daß die durch $K_1$ bzw. $K_2$ angedeuteten Einrichtungen als Symbol für die gesamte Kompressionsanlage gedacht sind. Zu dieser gehören außer den Ventilen und den Einrichtungen für die Arbeitsübertragung z. B. auch noch „Windkessel", die eventuell ebenfalls unter Verwendung elastischer Metallrohre zu bauen wären.

[2]) Die Kompressionseinrichtung $K_1$ ließe sich ganz entbehren, indem man das Helium als Gas bei Zimmertemperatur komprimiert und die beiden Heliumleitungen auch außerhalb des Heliumbades als Gegenströmer bis nach außen führt. Die oben beschriebene Anordnung scheint mir aber zur Klarlegung des Prinzips besser geeignet zu sein. Hier sei noch erwähnt, daß man als Entspannungsapparat möglicherweise auch eine Turbine verwenden kann.

[3]) K. Bennewitz u. F. Simon, ZS. f. Phys. **16**, 198—199, 1923.

inhalt kaum beeinflußt. Sollte aber wider Erwarten das flüssige Helium im allertiefsten Temperaturgebiet ausscheiden, dann müßte man die größeren experimentellen Schwierigkeiten bei Verwendung fester Körper für dieses Verfahren in Kauf nehmen.

Im ganzen scheint mir das Verfahren gegenüber dem magnetischen folgende Vorteile zu besitzen:

1. Es besteht prinzipiell keine untere Temperaturgrenze für seine Anwendung.

2. Die notwendigen experimentellen Mittel sind nicht sehr beträchtlich. Beim magnetischen Verfahren muß man nach unseren Messungen schon sehr starke Felder über große Räume und beträchtliche Zeiten aufrechterhalten können, um die Temperatur sehr wesentlich zu senken.

3. Falls das flüssige Helium nicht bei sehr tiefen Temperaturen ein unerwartetes Verhalten zeigt, läßt sich das Verfahren leicht im kontinuierlichen Betrieb ausführen.

Versuche zur Ausführung des Verfahrens sind im Gange.

*Breslau*, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

# Erzeugung tiefster Temperaturen durch Kompression von flüssigem Helium.

Von **W. Meissner** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 30. März 1933.)

Anlaß zu der Veröffentlichung. — Theoretische Grundlagen. — Praktische Durchführung des Verfahrens. — Zusammenfassung.

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz[1]) macht F. Simon Vorschläge zur Erzeugung tiefster Temperaturen durch *Expansion* von komprimiertem flüssigen Helium.

Diese Veröffentlichung veranlaßt mich aus folgenden Gründen zu der vorliegenden Mitteilung: Erstens habe ich mich mit demselben Problem seit 1929 theoretisch und experimentell eingehend befaßt und dem Kuratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Mitte März 1932, also vor mehr als einem Jahr, näheres über die von mir versuchte Methode vorgetragen. Eine Veröffentlichung ist bisher nur unterblieben, weil die praktische Durchführung der Methode mit Rücksicht auf sich herausstellende technische Schwierigkeiten noch nicht abgeschlossen war. Zweitens ist die Sachlage im Gegensatz zu den Vorschlägen Simons, wie aus der im folgenden gegebenen Theorie hervorgeht, derart, daß eine Abkühlung bei extrem tiefen Temperaturen, also jedenfalls Temperaturen unter $2^0$ abs., *nicht durch Expansion* von komprimiertem flüssigen Helium, *sondern durch Kompression* von flüssigem Helium zu erwarten ist.

## *1. Theoretische Grundlagen*[2]).

*a) Temperaturänderung von flüssigem Helium bei adiabatischer Kompression.* Wird pro Gramm flüssiges Helium die innere Energie mit $u$, die von außen zugeführte Arbeit mit $a$ bezeichnet, so ist bei adiabatischer Kompression

$$\mathrm{d}u = \mathrm{d}a. \tag{1}$$

[1]) F. Simon, Phys. ZS. **34**, 232, 1933.

[2]) Herr von Laue hatte die Freundlichkeit, die nachfolgenden Betrachtungen durchzusehen, wofür ich ihm auch hier vielmals danken möchte.

Ist $T$ die absolute Temperatur, $v$ das spezifische Volumen und $p$ der Druck, so ist ferner bei reversibler Zustandsänderung

$$da = -p\,dv, \tag{2}$$

also nach (1)

$$du + p\,dv = 0$$

oder

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial u}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right)dp = 0. \tag{3}$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist

$$\frac{\partial u}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p} = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{4}$$

Führt man noch die spezifische Wärme bei konstantem Druck

$$c_p = \frac{\partial u}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}$$

ein, so ergibt sich daher schließlich aus (3) und (4)

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{5}$$

Nach (5) erfolgt bei Kompression eine Abkühlung, falls $(\partial v/\partial T)_p$ negativ ist. Dies ist für flüssiges Helium unterhalb des Punktes größter Dichte, beim Sättigungsdruck unterhalb 2,2° abs. der Fall. Es ist nämlich

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{dv}{dT}\right)_s - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right)_s, \tag{6}$$

wobei der Index $s$ bedeutet, daß man flüssiges Helium unter seinem Sättigungsdruck hat. Unter Benutzung der Messungen von Kamerlingh Onnes und Boks über die Änderung der Dichte des flüssigen Heliums[1]), der Messungen von Keesom und Clusius über seine Kompressibilität[2]), sowie der Leidener Messungen über seinen Dampfdruck erhält man bei etwa 2° abs.:

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = (-0{,}01 + 8\cdot 10^{-4})\ \text{Grad}^{-1}.$$

Es ist also nicht nur $(dv/dT)_s$ negativ, sondern auch $(\partial v/\partial T)_p$.

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes u. J. D. A. Boks, Comm. Leiden Nr. 170b, 1924.

[2]) W. H. Keesom, u. K. Clusius, Proc. Amsterdam **35**, 2, 1932.

Nach Messungen von Keesom und Clusius[1]) (siehe besonders das Druckminimum in Fig. 2) und freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Clusius ist das Dichtemaximum bei Drucken bis zu 25 at ausgeprägt vorhanden und liegt bei 25 at bei etwa 1,9° abs. Daß in Temperaturen unter 1,2° abs. schließlich wieder ein *Dichteminimum* auftritt, ist allerdings nicht auszuschließen.

*b) Kälteerzeugung durch Kompression von flüssigem Helium bei stationärem Zustand.* Es werde folgende Anordnung betrachtet:

Am unteren Ende eines Gegenströmers befinde sich, verbunden mit seiner Niederdruckleitung, ein nahezu adiabatisch eingeschlossenes Gefäß mit dem abzukühlenden flüssigen Helium. In ihm sei ein von außen her antreibbarer Kompressionszylinder oder dergleichen für flüssiges Helium angebracht, der einerseits unter Einschaltung eines Druckventils mit der Druckleitung des Gegenströmers, andererseits durch ein Saugventil mit dem abzukühlenden flüssigen Helium in Verbindung steht und mit demselben einen gewissen Wärmekontakt hat. Am oberen Ende des Gegenströmers befinde sich ein Gefäß mit flüssigem Helium von 1 bis 2° abs., dessen Temperatur durch Abpumpen des Dampfes konstant gehalten wird. Der Einfachheit halber werde hier angenommen, daß das mit dem Kompressionszylinder durch die Druckleitung des Gegenströmers getriebene flüssige Helium im oberen Gefäß in einem Drosselventil auf den Sättigungsdruck im oberen Gefäß entspannt werde. Die tatsächlich benutzte Anordnung ist weiter unten angegeben. Strömt komprimiertes Helium durch den Gegenströmer nach oben, so strömt gleichzeitig unter dem Sättigungsdruck stehendes flüssiges Helium durch seine Niederdruckleitung nach unten, so daß die Menge des flüssigen Heliums im unteren Gefäß ständig konstant bleibt. Es sei Beharrungszustand eingetreten, so daß die im unteren Gefäß erzeugte Kälte gerade durch eine gewisse Wärmezufuhr von außen (z. B. durch Zuleitung zu den Meßapparaten) aufgehoben werde.

Nach dem Energieprinzip ist dann die Wärmemenge $q$ (negative Wärmemenge = Kältemenge), die im unteren Gefäß erzeugt wird, wenn 1 g flüssiges Helium durch den Gegenströmer strömt und der Index 2 sich auf den Zustand des komprimierten flüssigen Heliums am oberen Ende des Gegenströmers, der Index 1 auf den Zustand des entspannten flüssigen Heliums am oberen Ende des Gegenströmers bezieht,

$$q = u_1 + p_1 v_1 - u_2 - p_2 v_2 + a = i_1 - i_2 + a, \tag{7}$$

[1]) W. H. Keesom u. K. Clusius, Comm. Leiden Nr. 216b.

wobei $i$ die Enthalpie und $a$ die von außen zur Kompression und Fortschiebung aufgewendete Arbeit ist. Es ist

$$a = \frac{1}{\eta}\left(-\int_3^4 p\,\mathrm{d}v + p_4 v_4 - p_3 v_3\right) = \frac{1}{\eta}\int_3^4 v\,\mathrm{d}p. \tag{8}$$

Hierbei bezieht sich der Index 4 auf den Zustand im Kompressionszylinder nach der Kompression, der Index 3 auf den vor der Kompression; $\eta$ ist der Wirkungsgrad, mit dem die Arbeitsleistung im Kompressionszylinder erfolgt. Ferner ist

$$\mathrm{d}i = c_p\,\mathrm{d}T + \left(v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right)\mathrm{d}p, \tag{9}$$

oder, falls am oberen Ende des Gegenströmers komprimiertes und entspanntes Helium gleiche Temperatur haben,

$$i_1 - i_2 = \int_2^1 \left(v\,\mathrm{d}p - T_1\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p\right). \tag{10}$$

Damit wird nach (7) und (8)

$$q = \int_{p_2}^{p_1}\left(-T_1\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p_{T_1} + v\,\mathrm{d}p_{T_1}\right) + \frac{1}{\eta}\int_3^4 v\,\mathrm{d}p. \tag{11}$$

Da $p_3 = p_1$ und $p_4 = p_2$ ist, ergibt sich

$$q = \int_{p_1}^{p_2}\left(T_1\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p_{T_1} - v\,\mathrm{d}p_{T_1}\right) + \frac{1}{\eta}\int_{p_1}^{p_2} v\,\mathrm{d}p. \tag{12}$$

Bei dem zuletzt stehenden Integral wird der Integrationsweg praktisch ein zwischen dem isothermen bei der Temperatur $T_3$ und dem adiabatischen liegender sein, da der Wärmekontakt zwischen dem Zylinder und dem flüssigen Helium besonders beim schnellen Arbeiten des Kompressionszylinders kein völliger sein kann. Nach (12) wird im allgemeinen wieder bei der Kompression Kälte erzeugt, falls $\partial v/\partial T$ negativ ist.

Betrachtet man den (12) entsprechenden Differentialeffekt, indem man $T_3 = T_1 = T$ und $p_2 - p_1 = \mathrm{d}p$ setzt, und nimmt isotherme Kompression an mit $\eta = 1$, so wird

$$dq = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p. \tag{12a}$$

(12a) entspricht völlig der Beziehung (5).

Mit den schon weiter oben benutzten Leidener Messungsergebnissen findet man nach (12) folgendes:

Strömt 1 $cm^3$ flüssiges Helium/sec durch den Gegenströmer und ist $\eta = 1$, so wird bei $2^0$ abs. im oberen Gefäß und einem Kompressionsdruck von 10 $kg/cm^3$ die Kältemenge 0,005 cal/sec erzeugt. Bei $1{,}2^0$ abs. im unteren Gefäß würde diese Kälteleistung eine Abkühlung von 100 $cm^3$ flüssigen Heliums um $\sim 0{,}3$ Grad/Min. gestatten, wenn man die neuen Messungen von H. und P. Keesom[1]) über die spezifische Wärme zugrunde legt.

### *2. Praktische Durchführung des Verfahrens.*

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens ist nicht nur im unteren abzukühlenden flüssigen Helium ein Kompressionszylinder, sondern ein gleicher auch im oberen Gefäß mit flüssigem Helium angebracht. Sein Inneres ist mit der Druckleitung des Gegenströmers direkt verbunden; außerdem steht er durch ein gesteuertes Ventil mit dem flüssigen Helium im oberen Gefäß in Verbindung. Der Arbeitsgang ist folgender:

a) Der untere Kompressionszylinder ist mit flüssigem Helium gefüllt, der obere nahezu entleert. Das Helium in beiden wird durch die Kolben oder dergleichen von außen her gemeinsam auf Druck gebracht.

b) Das komprimierte flüssige Helium wird durch Bewegung des unteren Kolbens durch den Gegenströmer hindurch in den oberen Zylinder getrieben. Gleichzeitig fließt aus dem oberen Gefäß flüssiges Helium durch die Niederdruckleitung des Gegenströmers nach unten.

c) Der Druck in beiden Kompressionszylindern wird von außen her durch Entlasten der Kolben oder dergleichen langsam herabgesetzt.

d) Das entspannte flüssige Helium im oberen Zylinder wird durch das gesteuerte Ventil in das obere Gefäß mit flüssigem Helium durch entsprechende Bewegung des Kolbens ausgetrieben. Gleichzeitig wird der untere Kompressionszylinder mit flüssigem Helium gefüllt, das aus dem unteren Gefäß mit flüssigem Helium durch das Saugventil angesaugt wird.

Bei dieser Anordnung wird die beim Entspannen des komprimierten Heliums im Drosselventil auftretende starke Verdampfung vermieden, so daß der Druck im oberen Gefäß für flüssiges Helium leicht niedrig gehalten werden kann und ein geringer Verbrauch an flüssigem Helium stattfindet.

Die praktischen Schwierigkeiten liegen nicht in der Zuführung der Arbeit von außen, die durch dünne Stahldrähte verhältnismäßig leicht zu

---

[1]) W. H. Keesom u. Miss A. P. Keesom, Proc. Amsterdam **35**, 736, 1932; Comm. Leiden Nr. 221d.

bewerkstelligen ist, sofern die Drucke nicht zu hoch gewählt werden. Schwierigkeiten bereitete die technische Durchbildung der Kompressionszylinder und der Ventile:

Die von Simon vorgeschlagene Verwendung von metallenen Wellrohren wurde von mir bei der geschilderten Apparatur vor längerer Zeit vergeblich versucht. Die Wellrohre hatten eine zu kurze Lebensdauer. Auch gewöhnliche Kompressionszylinder waren wegen der Kolbendichtung schwer anwendbar. Es wurde eine besondersartige Konstruktion eines elastischen Zylinders verwendet, die sich zu bewähren scheint. Das Ansaugventil muß so beschaffen sein, daß das fast unter dem Dampfdruck Null stehende flüssige Helium allein durch seine geringe Schwere schnell genug in den Zylinder hineinläuft. Es mußten daher gesteuerte Ventile verwendet werden.

Ob und bis zu welchem Grade sich die Temperatur nach dem beschriebenen Verfahren senken läßt, kann erst angegeben werden, wenn die praktischen Versuche zu Ende geführt sind. Ohne die Simonsche Veröffentlichung wären auch die vorstehenden Mitteilungen noch unterblieben, da die praktische Verwendbarkeit der Methode noch nicht völlig gesichert erscheint.

*Zusammenfassung.*

Es werden Mitteilungen gemacht, über die seit einigen Jahren im Gange befindlichen Versuche, die Temperatur von flüssigem Helium bei einer unterhalb 2° abs. liegenden Ausgangstemperatur kontinuierlich zu senken, wobei zur Abkühlung des flüssigen Heliums die Kompression desselben und ein Gegenstromverfahren benutzt wird. Die theoretischen Grundlagen dieser Versuche und die zu erwartenden Effekte werden angegeben. Die praktischen Schwierigkeiten liegen in der technischen Durchbildung des Kompressionszylinders und der Ventile. Bis zu welcher Grenze die Temperatur nach diesem Verfahren praktisch gesenkt werden kann, ist zur Zeit noch nicht angebbar.

*Nachtrag bei der Korrektur.* Herr Simon, dem ich das Manuskript dieser Arbeit zur Einsicht gab, hatte daraufhin die Freundlichkeit, mir einen Korrekturabzug seiner vorstehenden Arbeit, sowie das Manuskript seiner nachfolgenden Bemerkung zu übersenden.

## Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit von Herrn Meissner.

Von **F. Simon** in Breslau.

Eingegangen am 9. April 1933.

Zu der vorstehenden Arbeit von Herrn Meissner[1]), die er mir freundlicherweise im Manuskript zugänglich machte, möchte ich folgendes bemerken:

In einem Vortrage[2]) und etwas ausführlicher in meiner vorstehenden Arbeit[3]) habe ich eine Möglichkeit zur Erreichung sehr tiefer Temperaturen skizziert, die auf den mit der Volumenänderung tiefsiedender — also hochkompressibler — Kondensate verbundenen Wärmeumsätzen beruht. Als am einfachsten realisierbar habe ich nach Versuchen mit Kaischew die Verwendung des flüssigen Heliums vorgeschlagen. Aus der vorstehenden Arbeit von Herrn Meissner geht hervor, daß er sich seit längerer Zeit ebenfalls mit einem Verfahren zur Temperatursenkung durch Änderung des Volumens von flüssigem Helium beschäftigt, was mir nicht bekannt war.

Herr Meissner bemerkt nun, daß man Temperaturerniedrigungen im tiefsten Temperaturgebiet nicht durch Expansion, sondern durch Kompression des flüssigen Heliums erzielen wird, weil das flüssige Helium ein Dichtemaximum durchläuft. Daß das Vorzeichen der (reversiblen) Wärmetönung vom Vorzeichen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten abhängt, ist mir wohl bekannt. Bei unsern Messungen hatte sich aber gezeigt, daß $\gamma$ zwar in der Nähe der Anomalie stark abfällt, nach den allerdings noch unsicheren Messungen im tiefsten Temperaturgebiet — sie werden zur Zeit wiederholt — schien es dann aber wieder anzusteigen (siehe S. 829 meiner vorstehenden Arbeit). Ich habe mir dies so gedeutet, daß das anomale Verhalten der Dichte des flüssigen Heliums mit steigendem Druck in ein normales übergeht, und daher bei der kurzen Beschreibung des Ver-

---

[1]) W. Meissner, ZS. f. Phys. **81**, 832, 1933.
[2]) F. Simon, Phys. ZS. **34**, 232, 1933.
[3]) F. Simon, ZS. f. Phys. **81**, 824, 1933.

fahrens nur den Fall der Expansion beschrieben. Die Bemerkung auf S. 11 der Arbeit von Keesom und Clusius (Comm. Leiden Nr. 216b) über den Druckverlauf, nach der das Dichtemaximum auch bei hohen Drucken vorhanden zu sein scheint, war mir leider entgangen. Andernfalls hätte ich früher darauf hingewiesen, daß dann eine Anordnung zu wählen ist, bei der komprimiert, statt expandiert wird.

Wegen näherer Einzelheiten sei auf die demnächst erscheinende Arbeit mit Kaischew verwiesen, hier sei nur bemerkt, daß die elastischen Metallrohre nach unsern Versuchen für die schwachen hier in Frage kommenden Beanspruchungen wohl geeignet zu sein scheinen.

---

## Berichtigung

zu der der Arbeit: „Die Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle“[1]).

Von **G. Placzek** und **E. Teller.**

In der Tabelle 4, S. 248 letzte Spalte, sind die Zeichen + und — zu streichen.

[1]) ZS. f. Phys. **81**, 209—258, 1933.

# Autorenregister.


Ahlberg, J. Elston s. Simon, Franz.

Akulov, N. Zur Theorie der Hysteresisverluste. S. 790.

Amaldi, E. und Placzek, G. Über das Ramanspektrum des gasförmigen Ammoniaks. S. 259.

Bär, R. Über den Ramaneffekt des Glycerins; zugleich Erwiderung auf die Arbeit von Carrelli und Went „Über den Ramaneffekt in Flüssigkeiten". S. 785.

Baumann, W. und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. II. S. 445.

Betz, Hans s. Güntherschulze A.

Bloch, F. Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen. S. 363.

Bomke, Hans s. Rother, Franz.

Brodersen, P. H. und Zeising, O. Über den Nachweis von periodischen und unperiodischen Teilungsfehlern bei Beugungsgittern. S. 3.

Burger, H. C. und Cittert, P. H. van. Wahre und scheinbare Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II. S. 428.

Burgers, W. G. (mit Ploos van Amstel, J. J. A.) Zur Frage des Zusammenhanges zwischen Verfestigung und Rekristallisationsvermögen bei plastischer Deformation von Metallen. Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen. IV. S. 43.

Casimir, H. Zur korrespondenzmäßigen Theorie der Linienbreite. S. 496.

Cittert, P. H. van s. Burger, H. C.

Döpel, R. Reichweite von Atomtrümmern bei niedriger Spannung. S. 821.

Dohna, R. Gräfin zu s. Hese, H.

Druyvesteyn, M. J. Versuche über die Theorie der positiven Säule. S. 571.

Duschinsky, F. Der zeitliche Intensitätsverlauf von intermittierend angeregter Resonanzstrahlung. S. 7.

— Eine allgemeine Theorie der zur Messung sehr kurzer Leuchtdauern dienenden Versuchsanordnungen (Fluorometer). S. 23.

Elsasser, W. Atomare Wellenfunktion im Impulsraum. S. 332.

Fabrikant, W. A., Ginsburg, W. L. und Pulver, W. L. Zur Lichtstreuung in stark getrübten Medien. S. 795.

Finkelnburg, W. Über die Deutung von Hg Ar-Banden bei 2365 und 2285 Å und des $Hg_2$-Bands bei 1690 Å. S. 781.

Flügge, Siegfried. Ein wellenmechanisches Modell des Neutrons. S. 491.

Fock, V. Über Austauschenergie. S. 195.

Freudenberg, Kurt und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. III. S. 465.

Frisch, R. und Segrè, E. Berichtigung. S. 424.

Fröhlich, Herbert. Über die Absorption der Metalle im Sichtbaren und Ultravioletten. S. 297.

Fürth, Reinhold. Über einige Beziehungen zwischen klassischer Statistik und Quantenmechanik. S. 143.

Gapon, E. N. Zur Theorie des Atomkerns. II. S. 419.

Gerlach, W. und Schütz, Wilh. Erwiderung. S. 418.

Ginsburg, W. L. s. Fabrikant, W. A.

Glaser, Walter. Zur geometrischen Elektronenoptik des axialsymmetrischen elektromagnetischen Feldes. S. 647.

Greiner, Emil. Über die Ausbreitung der Entladungen im Elektronenzählrohr. S. 543.

Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Gradienten der Glimmentladung in Röhren und weiten Gefäßen und der Begriff „Normalgradient". S. 283.

— und Keller, F. Die Glimmentladung in hochgradig trockenen Molekülgasen. S. 528.

—, — Die Anode der Glimmentladung. S. 799.

Hese, H., Rose, A. und Dohna, R. Gräfin zu. Untersuchungen im Schumanngebiet. S. 745.

Hlučka, Franz. Zusammenhang zwischen Eigenschwingung und selektivem äußeren lichtelektrischen Effekt. I. Verhalten von Teerfarbstoffen im sichtbaren Spektralbereich. S. 66. II. Verhalten einiger Metalle im Ultraviolett. S. 76. III. Verhalten von Teerfarbstoffen im Ultraviolett. S. 521.

— Der periodische lichtelektrische Effekt dünner Schichten bei monochromatischer Belichtung. S. 516.

Jensen, Hans. Über die Gültigkeit des Virialsatzes in der Thomas-Fermischen Theorie. S. 611.

Kar, S. C. Beitrag zur Gruppentheorie der Valenzzustände. S. 139.

Kassner, L. Präzisionsmessungen am Starkeffekt von Wasserstoff mit großer Dispersion. S. 346.

Kast, W. und Würstlin, F. Zum Ramaneffekt im Röntgengebiet. II. S. 581.

Keller, F. s. Güntherschulze, A.

Klein, Joseph. Über die Elektronenemission dünner Metallschichten in Röntgenstrahlen. S. 101.

Kolhörster, W. und Tuwim, L. Zur Deutung der experimentellen Bestimmung der mittleren spezifischen Ionisation der Höhenstrahlung aus vergleichenden Messungen mit Ionisationskammer und einem Zählrohr. S. 435.

Krebs, A. Zur Struktur der Alkalihydridmoleküle. S. 1.

— Gesetzmäßigkeiten bei den Hydriden. S. 776.

Kroll, Wolfgang. Zur Theorie der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen. S. 425.

Krutkow, G. Beweis für die kanonische Verteilung eines Teilsystems. S. 377.

Kugler, G. A., Ollendorff, F. und Roggendorf, A. Über die Beweglichkeit elektrischer Ladungsträger unter dem gleichzeitigen Einfluß starker elektrischer und magnetischer Felder. S. 733.

Kuhn, Werner und Martin, Hans. Über die Energiebestimmtheit kurzdauernder atomarer Vorgänge. S. 482.

Kuntze, W. Zur Festigkeit des Vielkristalls. S. 80. Berichtigung. S. 564.

Lanczos, Cornel. Die Wellenmechanik als Hamiltonsche Dynamik des Funktionenraumes. Eine neue Ableitung der Diracschen Gleichung. S. 703.

Lexon, Otto. Bemerkung zu der Arbeit der Herren W. Gerlach und W. Schütz: Untersuchungen an Radiometern. IV. S. 418.

Lueg, P. s. Scheib, W.

Mahajan, L. D. Über die Größe flüssiger Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. S. 605.

Mahla, K. Ein Bandensystem des Sr O im nahen Ultrarot. S. 625.

Martin, Hans s. Kuhn, Werner.

Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. I. S. 313.

— s. Baumann, W.

— s. Freudenberg, Kurt.

Meissner, W. Erzeugung tiefster Temperaturen durch Kompression von flüssigem Helium. S. 832.

Messerschmidt, W. Eine neue Methode zur Bestimmung des Emanationsgehaltes der Atmosphäre und ihre Anwendung zur Untersuchung der Zusammenhänge mit den meteorologischen Faktoren und des Einflusses des Emanationsgehaltes der Atmospäre auf die Messungen der Ultrastrahlung. S. 84.

Nalimow, W. W. s. Timofeew, P. W.

Nasledow, D. und Nemenow, L. Zur Frage nach dem inneren Photoeffekt im Kupferoxydul. S. 584.

Nemenow, L. s. Nasledow, D.

Nestle, R. und Schäfer, K. (mit Regener, E.). Erwiderung auf eine

Bemerkung der Herren A. Lustig und M. Reiss in Wien. S. 700.

Ollendorff, F. s. Kugler, G. A.

Peierls, R. Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. II. Starke Magnetfelder. S. 186.

— Zur Theorie der Metalle. Erwiderung auf eine Arbeit von A. H. Wilson. S. 697.

Placzek, G. s. Amaldi, E.

— und Teller, E. Die Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle. S. 209. — Berichtigung. S. 839.

Ploos van Amstel, J. J. A. s. Burgers, W. G.

Prins, J. A. Die Struktur einiger ultraweichen Röntgenlinien. S. 507.

Pulver, W. L. s. Fabrikant, W. A.

Regener, E. s. Nestle, R.

Richter, E.-F. Temperaturmessungen im Wechselstrom-Kohlelichtbogen. S. 539.

Roggendorf, A. s. Kugler, G. A.

Rose, A. s. Hese, H.

Rother, Franz und Bomke, Hans. Über den Nachweis einer Grenzschicht in Kupferoxydul-Sperrschichtzellen. S. 771.

Sämmer, Johann, Joseph (Hans). Über die Entwicklung der Raumladung einer Funkenstrecke bei Stoßspannung. S. 383.

— Die Feldverzerrung einer ebenen Funkenstrecke, welche bei konstanter Spannung von einer ionisierenden Elektronenschicht durchlaufen wird. S. 440.

Schäfer, K. s. Nestle, R.

Schames, Léon. Atomistische Auffassung von Raum und Zeit. S. 270.

Scheib, W. und Lueg, P. Das Rotationsschwingungsspektrum des Äthylens im nahen Ultrarot. S. 764.

Schouten, J. A. Zur generellen Feldtheorie; Ableitung des Impulsenergiestromprojektors aus einem Variationsprinzip. S. 129.

— Zur generellen Feldtheorie. Raumzeit und Spinraum. (G. F. V.) S. 405.

Schüler, H. und Westmeyer, H. Über Isotopieverschiebung und Kernmomente beim Zink. S. 565.

Schütz, Wilh. s. Gerlach, W.

Segrè, E. s. Frisch, R.

Sexl, Theodor. Zur quantitativen Theorie der radioaktiven $\alpha$-Emission. S. 163.

— Zur Kernstreuung von $\beta$-Teilchen. S. 178.

Simon, F. Über eine Möglichkeit zur Erreichung beliebig tiefer Temperaturen. S. 824.

— Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit von Herrn Meissner. S. 838.

— und Ahlberg, J. Elston. Ein Demonstrationsapparat für Heliumverflüssigung. S. 816.

Stepanow, A. W. Über den Mechanismus der plastischen Deformation. S. 560.

Teller, E. s. Placzek, G.

Timofeew, P. W. und Nalimow, W. W. Der Einfluß von Sauerstoff und Schwefel auf den photoelektrischen Effekt von Alkalien (K und Na). S. 687.

Tuwim, L. s. Kolhörster, W.

Vegard, L. Der sichtbare Teil des Nordlichtspektrums. S. 556.

Weiler, J. Berichtigung. S. 424.

Westmeyer, H. s. Schüler, H.

Wiest, P. Gitterkonstante und Korngröße bei Gold-Silberlegierungen. S. 121.

Würstlin, F. s. Kast, W.

Zeising, O. s. Brodersen, P. H.